

**UNIVERSITA' DI PISA**

**Corso di laurea in Scienze e Tecnologie per l' Ambiente ed il Territorio**

**LA DETERMINAZIONE DI BENZO[a]PIRENE NEL  
PARTICOLATO ATMOSFERICO: VALIDAZIONE  
DEL METODO DI PROVA E RISULTATI  
SPERIMENTALI NELL' AREA PIOMBINESE**

**Relatore: dott. Massimo Guidi**

**Correlatore: dott.ssa Ilaria Rossi**

**Candidato: Cristian Pannocchia  
Matr. 211804**

**Anno accademico 2007-2008**

1	Scopo della tesi.....	4
2	Idrocarburi Policiclici aromatici - Benzo[a]Pirene .....	4
2.1	Proprietà chimico-fisiche .....	4
2.2	Formazione degli IPA .....	7
2.3	Reattività e diffusione degli IPA .....	9
2.3.1	Reattività e diffusione del BaP .....	11
2.4	Esposizione agli IPA .....	13
2.5	Aspetti tossicologici .....	14
3	Benzo[a]Pirene e Idrocarburi Policiclici Aromatici nella matrice aria .....	18
3.1	Sorgenti di emissione .....	18
3.1.1	Sorgenti naturali .....	18
3.1.2	Sorgenti antropiche.....	19
3.2	Trasformazioni post emissione.....	22
3.3	Deposizione.....	27
3.4	La normativa europea e nazionale.....	28
3.5	Livelli di concentrazione nella matrice aria in Europa e in Italia .....	29
4	Processo di accreditamento di qualità di un laboratorio di prova .....	32
4.1	Introduzione.....	32
4.2	Conformità alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025: REQUISITI GESTIONALI .....	33
4.3	Conformità alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025: REQUISITI TECNICI .....	34
4.4	Stesura, validazione, approvazione, autorizzazione e distribuzione dei metodi di prova (PG LAB.01) .....	35
4.5	Validazione dei metodi di prova .....	38
4.6	Procedura per l' accreditamento dei laboratori di prova .....	40
4.6.1	Documentazione necessaria e richiesta formale di accreditamento .....	40
4.6.2	Esame della documentazione fornita dal laboratorio .....	41
4.6.3	Piano di visita .....	41
4.6.4	Visita di valutazione .....	42
4.6.5	Riunione finale .....	43
4.6.6	Riserve.....	44
4.6.7	Azioni conseguenti la visita di valutazione .....	44
4.6.8	Accreditamento .....	46
5	Materiali e metodi .....	47
5.1	Apparecchiature e materiali.....	47
5.2	Prelievo e trattamento dei campioni .....	49
5.3	Analisi .....	49
6	Quantificazione dell' incertezza del metodo .....	57
6.1	Introduzione.....	57
6.2	Studio dei parametri di qualità del metodo: precisione, esattezza come efficienza di recupero, limite di rilevabilità, ripetibilità.....	57
6.2.1	Bianco reagenti.....	58
6.2.2	Efficienza di recupero e ripetibilità .....	58
6.2.3	Limite di rivelabilità.....	59
6.2.4	Ripetibilità .....	60

6.3 Stima dell' incertezza di misura .....	62
6.3.1 Incertezza associata al campionamento ( $u^2$ campionamento) .....	62
6.3.2 Incertezza analitica ( $u_{analitica}$ ) .....	65
6.4 Controllo di qualità.....	67
7 Il caso di Piombino.....	69
7.1 La storia della cokeria di Piombino.....	69
7.2 Il processo di produzione del carbon coke .....	70
7.3 Attività di controllo impiantistico e monitoraggio ambientale .....	74
8 Conclusioni.....	77

# 1 Scopo della tesi

Il lavoro descritto nella presente tesi ha affrontato le problematiche relative al monitoraggio degli Idrocarburi Policiclici Aromatici nell'aria ambiente, con particolare riferimento al Benzo[a]Pirene, nell'area urbana ed industriale della città di Piombino, in Provincia di Livorno.

Tra i contaminanti della matrice aria, il Benzo[a]Pirene risulta un efficace indicatore delle emissioni dell'impianto di distillazione del carbon coke, attivo nel polo siderurgico a ciclo integrale di Piombino.

Lo studio sperimentale ha riguardato l'applicazione, incluso il campionamento, del metodo di prova riportato nell'All.VII "Metodo di riferimento per la determinazione di idrocarburi policiclici aromatici (IPA) in aria" del D.M.25/11/94 "Aggiornamento delle norme tecniche in materia di limiti di concentrazione e di livelli di attenzione e di allarme per gli inquinanti atmosferici nelle aree urbane e disposizioni per la misura di alcuni inquinanti di cui al decreto ministeriale 15 aprile 1994", nell'ambito del processo di accreditamento ai sensi della Norma Tecnica UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005 "Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura", presso il laboratorio del Servizio Sub Provinciale dell'Agenzia per la Protezione Ambientale della Toscana di Piombino.

## 2 Idrocarburi Policiclici aromatici - Benzo[a]Pirene

### 2.1 *Proprietà chimico-fisiche*

Il Benzo[a]Pirene è un composto chimico che appartiene alla grande famiglia degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA), una classe di oltre 70 composti, costituiti da anelli aromatici fusi in numero compreso tra due e sette; tali anelli sono uniti tra loro in un'unica struttura piana, attraverso coppie di atomi di carbonio condivisi tra anelli adiacenti.

Le proprietà chimico-fisiche di tali composti variano proporzionalmente al numero di anelli benzenici che li costituiscono e con il loro peso molecolare.

Il composto più semplice dal punto di vista strutturale è il naftalene, con due anelli, derivanti dalla fusione di due molecole di benzene, che si trova anche come inquinante aerodisperso, in fase gassosa a temperatura ambiente. Gli IPA costituiti da tre a cinque anelli possono essere aerodispersi sia in forma gassosa che per adsorbimento al particolato atmosferico, mentre quelli caratterizzati da cinque o più anelli tendono a presentarsi per lo più in forma solida.

Nella forma più pura gli IPA sono solidi, di colore trasparente, bianco o di un colore che va dal giallo chiaro al verde pallido.

Le loro caratteristiche comuni, legate alla presenza di più anelli aromatici, sono elevata stabilità chimica, alti punti di fusione e di ebollizione, bassa tensione di vapore ed una bassissima solubilità in acqua. Risultano invece essere solubili in molti solventi organici (US DHHS, 1990; Lide, 1991) e lipofili.

La tensione di vapore generalmente tende a diminuire all'aumentare della massa molecolare, variando, a determinate temperature atmosferiche, anche di dieci ordini di grandezza; ciò influenza i coefficienti di ripartizione tra l'aria ed il particolato (Thrane & Mikalsen, 1981), (Murray et al., 1974; Lane, 1989).

Generalmente, la solubilità in acqua diminuisce all'aumentare della massa molecolare e il particolare carattere lipofilo delle molecole è dato dall'elevato coefficiente di ripartizione acqua/n-ottanolo  $k_{ow}$ , che spesso viene espresso in forma logaritmica  $\log(kow)$  :

$$k_{ow} = [S]_{ottanolo} / [S]_{acqua}$$

[S]= concentrazione della sostanza S espressa in molarità o ppm.

Tale coefficiente esprime la capacità di accumulo dei composti in fasi apolari, quali ad esempio i tessuti lipidici degli organismi: l'E.P.A. (U.S.. Environmental Protection Agency) afferma che i composti per i quali  $\log(k_{ow})$  è maggiore di 3,5 devono essere considerati potenzialmente pericolosi per l'ambiente.

La stabilità di tali composti è determinata dalla loro struttura molecolare: in genere la struttura lineare è meno stabile.

Il Benzo[a]Pirene (BaP), che contiene cinque anelli benzenici condensati, è un derivato del pirene che si ottiene concettualmente, aggiungendo un ulteriore anello benzenico al legame *a* del pirene. Le sue caratteristiche chimico-fisiche sono riportate nella tabella seguente:

Tabella 1: Parametri chimico-fisici relativi al Benzo[a]Pirene.

Composto	Benzo[a]Pirene
Numero CAS	50328 (Mills et al., 1998)
Formula molecolare	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> (Mills et al., 1998)
Peso molecolare	252,30 (Mills et al., 1998)
Punto di fusione (°C)	179 – 179,3(Mills et al., 1998)
Punto di ebollizione (°C) a 760 mm Hg	> 360 (Mills et al., 1998)
Densità <sup>(1)</sup> (g/ml)	1,35 (Mills et al., 1998; Heath et al., 1993)
K <sub>oc</sub> <sup>(1)</sup> (ml/g)	5500000 (Reopt, 1995) 398000 – 1900000 (Heath et al., 1993) 1020000 (EPA/540/R-96/018, 1996)
K <sub>ow</sub> <sup>(1)</sup> (ml/g)	1150000 (Reopt, 1995) 3162278 (Bedding et al., 1995) 645654 – 3162278 (Heath et al., 1993) 1000000 – 3162278 (EnvBrow, 1997)
Solubilità in acqua (mg/l)	0,0038 (Reopt, 1995; Bedding et al., 1995 ) 0,00162 (EPA/540/R-96/018, 1996) 0,00038 – 0,003 (EnvBrow, 1997)
Costante di Henry <sup>(1)</sup> (atm m <sup>3</sup> /mol o 10 <sup>5</sup> N m/mol)	4,90 10 <sup>-7</sup> (Reopt, 1995) 7,50 10 <sup>-6</sup> (Bedding et al., 1995) < 2,4 10 <sup>-6</sup> (Heath et al., 1993) 1,13 10 <sup>-6</sup> (EPA/540/R-96/018, 1996) 5,00 10 <sup>-2</sup> (EnvBrow, 1997)

	2,70 10 <sup>-7</sup> (Mills et al., 1998)
--	--

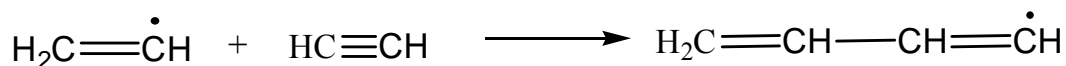
(1) Valori a circa 25 °C se non precisato differentemente.

## 2.2 Formazione degli IPA

Gli IPA si formano in tutti i processi in cui si verifica una combustione incompleta dei materiali a base di carbonio come carbone, petrolio e suoi derivati, legno e gas (Gallassi et al., 2000). La formazione degli IPA durante la combustione avviene attraverso la reazione di pirolisi: a temperature comprese tra i 400°C ed i 500°C gli idrocarburi subiscono il cracking che porta alla formazione di molecole più piccole ed instabili, contenenti due atomi di carbonio; due frammenti C<sub>2</sub> possono combinarsi formando una catena di radicali liberi C<sub>4</sub>, cui si può aggiungere un altro C<sub>2</sub> così da ottenere una catena a sei elementi (Baird & Cann, 1997). Queste reazioni avvengono rapidamente se uno dei frammenti C<sub>2</sub> di partenza è esso stesso un radicale libero.

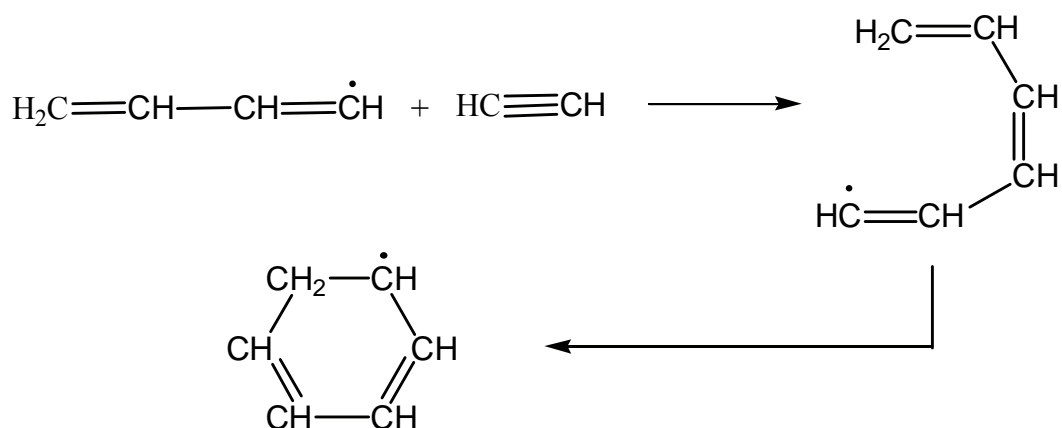
La reazione di ripolimerizzazione avviene soprattutto in condizioni di carenza di ossigeno; in genere la velocità di formazione degli IPA aumenta con il diminuire del rapporto ossigeno-combustibile. I frammenti ricchi di carbonio si combinano in modo da formare gli idrocarburi policiclici aromatici, che rappresentano le molecole più stabili con un rapporto carbonio-idrogeno elevato (Ann. Ist. Sup. Sanità, 1973).

Di seguito sono illustrate in dettaglio alcune di queste reazioni:

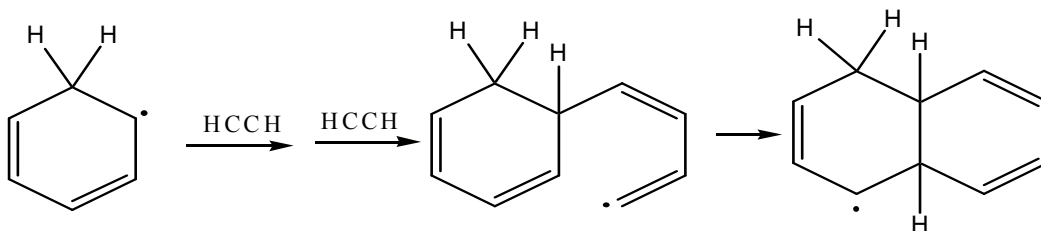


La reazione di un radicale libero a due atomi di carbonio con una molecola di acetilene fornisce un radicale a 4 atomi di carbonio.

Al radicale che ne risulta può essere successivamente addizionata un'altra molecola di acetilene, in modo che, per ciclizzazione, si produce un anello a sei atomi di carbonio.



Il radicale può aggiungere ulteriori molecole di acetilene dando luogo a catene laterali che formano anelli benzenici condensati.



A temperature molto elevate (2000° C), i composti non alchilati con peso molecolare medio-alto sono i prodotti principali o esclusivi. Il numero totale di diversi composti, rimane comunque limitato; tra i più rappresentati ricordiamo il Benzo[a]Pirene ed il Benzo[a]Antracene.

Se la formazione avviene a temperature medie (400-800° C), rimane predominante la presenza di IPA non sostituiti a peso molecolare medio-alto, mentre il numero degli alchil-sostituiti aumenta.



Al contrario il petrolio, che si forma attraverso un processo a basse temperature (80-150° C), contiene IPA con due-tre sostituzioni alchiliche come costituenti principale della frazione aromatica. Tra i prodotti più rappresentati ricordiamo gli isomeri del dimetilfenantrene e gli isomeri del dimetilnatalene ( Gibson, 1984), (Blumen, 1976).

La temperatura è quindi il fattore più importante, in grado di “guidare” il processo di formazione degli IPA, favorendo la sintesi di alcuni prodotti rispetto ad altri: a temperature alte i prodotti non alchilati, meno stabili termodinamicamente, sono favoriti cineticamente a causa della loro velocità di formazione. Viceversa alle basse temperature è la termodinamica a guidare la reazione per cui i prodotti sostituiti saranno i più abbondanti.

### ***2.3 Reattività e diffusione degli IPA***

Gli IPA, pur essendo composti piuttosto stabili chimicamente, possono dare luogo a due tipi di reazioni caratteristiche degli idrocarburi aromatici: la sostituzione elettrofila e l’addizione.

La sostituzione elettrofila è preferita poiché non distrugge il carattere aromatico dell’anello benzenico interessato.

L’ addizione è spesso seguita dall’eliminazione di gruppi funzionali con conseguente sostituzione netta della molecola.

Contrariamente a quanto accade per il benzene, in cui tutti i sei atomi di carbonio hanno identica reattività, negli idrocarburi policiclici aromatici le posizioni hanno differente reattività che aumenta all’aumentare del numero di anelli. In particolare si rileva che le posizioni relative degli anelli condensati degli IPA svolgono un ruolo importante nel determinare il livello di potenzialità cancerogena negli animali da esperimento.

Gli IPA che rappresentano gli agenti cancerogeni più potenti possiedono una regione di recesso (bay region) formata da una ramificazione nella sequenza di atomi degli anelli benzenici.

Solitamente nell'aria non si trovano IPA come composti singoli, ma all'interno di miscele insieme a molte decine di IPA diversi e ripartiti in proporzioni anche molto variabili.

Le reazioni chimiche e fotochimiche in atmosfera sono state ampiamente documentate (Valerio et al., 1984; Lane, 1989).

A seguito della fotodecomposizione, in presenza di aria e luce solare, sono stati identificati un certo numero di composti ossidanti, soprattutto chinoni ed endoperossidi.

Vari studi sperimentali hanno rilevato reazioni degli IPA con ossidi di azoto e acido nitrico per formare nitroderivati, così come con gli ossidi di zolfo e l'acido solforico per formare acidi sulfinici e solfonici.

Gli IPA possono essere anche attaccati da composti radicalici come l'idrossile e l'ozono presenti in atmosfera.

La formazione dei nitroderivati degli IPA è particolarmente importante a causa del loro effetto biologico e della loro ben documentata attività mutagena (Howard et al., 1990).

A seconda della loro pressione di vapore, i composti si trovano allo stato gassoso o condensato sulla superficie di particelle. Composti come il Naftalene, il Fluorene ed il Fenantrene (Pressione di vapore  $> 10^{-2}$  torr) si trovano in fase gassosa, mentre altri composti quali il Benzo[b]Perilene ( Pressione di vapore  $< 10^{-6}$  torr) si trovano in fase condensata sulla superficie delle particelle.

Una volta immessi nell'atmosfera, il destino degli IPA adsorbiti sulle particelle dipende dalle reazioni che possono subire (ad es. fotodegradazioni) e dalle dimensioni delle particelle stesse.

Il meccanismo di precipitazione al suolo o in mare delle particelle, ovviamente, dipende dalle dimensioni delle stesse.

A seconda del tipo di contributo dato alla precipitazione, dai diversi agenti atmosferici, si può avere una "dry deposition" (precipitazione gravitazionale, diffusione) o una "wet deposition" (neve, nebbia, pioggia).

Gli IPA adsorbiti sulle particelle, prima o poi raggiungono la superficie terrestre, cadendo sul suolo o su un bacino acquifero, mentre gli IPA presenti in atmosfera

in fase gassosa, nella zona di interfaccia aria-acqua si ripartiscono tra le due fasi secondo il coefficiente di trasferimento aria/acqua.

Gli IPA rappresentano anche importanti inquinanti delle acque. Qui sono generati, in quantità notevole, dalla produzione di distillati del catrame di carbone, come il creosoto, un conservante del legno.

Gli IPA derivano anche dalla fuoriuscita del petrolio dalle petroliere, dalle raffinerie e dai punti di trivellazione del petrolio in mare aperto.

Nell' acqua potabile, il livello rappresentativo di tali composti ammonta a pochi ng/L tanto da essere considerato trascurabile; l'eventuale presenza è generalmente dovuta alla cessione dai rivestimenti, in catrame o bitume, delle condutture di distribuzione dell' acqua stessa (WHO, 1998).

Il fattore responsabile della incorporazione degli IPA nei sedimenti fluviali e marini è la sedimentazione del materiale sospeso.

La dispersione dipende da fattori quali la solubilità in acqua, la velocità di degradazione ed i fenomeni di risospensione di sedimenti inquinati.

La solubilità in acqua decresce con il peso molecolare: composti più solubili hanno maggiore capacità di dispersione, al contrario, composti meno solubili hanno maggiore tendenza ad associarsi alle particelle sospese nell'acqua, quindi ad essere inglobati nei sedimenti.

### **2.3.1 Reattività e diffusione del BaP**

Sebbene le concentrazioni ambientali siano particolarmente elevate in prossimità delle sorgenti, la presenza di Benzo[a]Pirene ad elevate distanze dalle fonti di inquinamento è indice della sua relativa stabilità in atmosfera.

Quando rilasciato in aria, può essere soggetto a fotolisi diretta, quantunque l' adsorbimento al particolato possa ritardare il processo. Può essere rimosso anche da reazioni con ozono ( $T_{1/2}$  stimato: 37 min.), biossido di azoto ( $T_{1/2}$  stimato: 7 d) e radicali idrossilici prodotti fotochimicamente ( $T_{1/2}$  stimato: 21,5 h). Se rilasciato in acqua, il Benzo[a]Pirene si adsorbe molto fortemente ai sedimenti ed al particolato e si bioconcentra negli organismi acquatici che non riescono a metabolizzarlo. E' stato verificato che, in alcune acque naturali, è soggetto a

biodegradazione ad opera di microrganismi che non lo utilizzano come fonte di carbonio o energia (cometabolismo) (Mills et al. 1998).

L' evaporazione e la fotolisi diretta possono essere processi di rimozione importanti, il secondo dei quali soprattutto in prossimità della superficie dell' acqua.

Se rilasciato nel terreno, il Benzo(a)Pirene si adsorbe fortemente ad esso e non percola significativamente nelle acque sotterranee. Non sembra essere soggetto ad evaporazione in superficie e nel sottosuolo, ma può subire biodegradazione.

La biodegradazione degli IPA avviene grazie alla capacità dei microrganismi di rompere l' anello benzenico e formare composti alifatici in grado di entrare nel ciclo di Krebs (Cerniglia, 1992; Park et al., 1990).

Molti microrganismi procarioti ed eucarioti degradano lentamente il Benzo[a]Pirene in basse concentrazioni, in presenza di un altro substrato di crescita (Coover & Sims, 1987).

Juhasz et al. (Juhasz et al., 1997) hanno osservato la degradazione di questo composto come singolo substrato, accelerata dalla presenza di altri IPA più leggeri.

Alcuni batteri (*Beijerinckia*, *Mycobacterium*) producono Benzo[a]Pirene-cis-9,10-diidrodiole come principale metabolita della degradazione del Benzo[a]Pirene (Pothuluri & Cerniglia, 1998). *Salmonella* rompe l'anello aromatico producendo una grande varietà di frammenti più piccoli (Mills et al., 1998).

Molti funghi (*Phanerochaete chrysosporium*, *Cunninghamella elegans*, *Trametes versicolor*, ecc) sono in grado di degradare il Benzo[a]Pirene (Pothuluri & Cerniglia, 1998).

Sebbene la degradazione del Benzo[a]Pirene nei mammiferi produca metaboliti finali ritenuti cancerogeni, l'incubazione di questo composto con *Cunninghamella elegans* lo trasforma in derivati atossici (Pothuluri & Cerniglia, 1998). Altri autori (Dipple, 1985) hanno, viceversa, riscontrato nel percorso di degradazione un potente composto cancerogeno (7,8-diidrodiole-9,10-epossido).

In molti studi di biodegradazione, effettuati su terreni e sedimenti, è stato riscontrato che gli IPA a più alto peso molecolare non vengono rimossi

completamente. Non è stato chiaramente compreso se la persistenza apparente degli IPA più pesanti sia dovuta ad una maggiore difficoltà intrinseca nel metabolismo di questi composti, ad una minor biodisponibilità, dovuta alla bassa solubilità in acqua e al forte adsorbimento alla sostanza organica del terreno, o ad entrambi i fattori (Huesemann, 1997).

Non è inoltre ancora chiaro, se la biodegradazione possa avvenire solo quando gli inquinanti sono in fase acquosa o se il processo sia possibile anche in fase adsorbita (Aronstein et al., 1991; Thomas et al., 1986). Comunque alcune esperienze di laboratorio hanno mostrato che il processo di rimozione biologica è vincolato all'accessibilità fisica degli inquinanti; per alcuni IPA questo può diventare il fattore che regola il processo di rimozione biologica (Carmichael et al., 1997; Castaldi & Ford, 1992; Mihelcic & Luthy, 1991; Ramaswami et al., 1994; Weissenfels et al., 1992).

## **2.4 Esposizione agli IPA**

Per l'uomo l'esposizione è rappresentata dall'inalazione di aria nonché dal consumo di cibo e acqua contaminati.

Negli alimenti non sottoposti a trasformazione, la presenza degli IPA è essenzialmente dovuta a contaminazione ambientale: deposizione di materiale particolato atmosferico, assorbimento da suolo contaminato, assorbimento da acque di fiume e di mare contaminate.

Sorgenti comuni negli alimenti trasformati o lavorati sono i trattamenti termici quali la cottura alla griglia, al forno, la frittura e i processi di lavorazione. Questi ultimi riguardano specialmente i processi di essiccazione attraverso i fumi di combustione, ad esempio nel caso degli oli vegetali, e i processi di affumicatura con i metodi tradizionali.

I livelli di IPA variano generalmente da meno di 1 µg/kg ad alcuni µg/kg. Occasionalmente essi sono dell'ordine delle decine e talvolta delle centinaia di µg/kg .

I livelli più alti di IPA sono stati riscontrati negli alimenti grigliati, nel pesce affumicato, nei mitili provenienti da acque inquinate, nei vegetali a foglia larga coltivati in aree fortemente esposte ad inquinamento atmosferico. I crostacei ed i molluschi bivalvi non metabolizzano apprezzabilmente gli IPA e possono dunque accumularne elevate quantità (Bocca *et al.*, 2003).

Il fumo di sigaretta rappresenta uno dei maggiori contributi all'esposizione per inalazione.

Il fumo diretto delle sigarette commerciali con filtro è stato analizzato in Spagna (Kayali e Rubio-Barroso, 1995), nel Regno Unito (Evans *et al.*, 1993) e negli Stati Uniti (Tomkins *et al.*, 1985): il contenuto di BaP era compreso tra 2 e 20 ng/sigaretta.

Nello studio inglese, la media ponderata sulle vendite era pari a 13 ng BaP/sigaretta, per 20 marche che rappresentavano il 58% delle vendite del Regno Unito. Assumendo questo valore come rilascio medio di BaP e che l'80% del BaP in fase particellare inalato dal fumo diretto si depositi nell'apparato respiratorio (IARC, 1986), l'incremento di BaP assunto da una persona che fuma 20 sigarette/giorno è di circa 210 ng, un valore dello stesso ordine di grandezza dell'assunzione media attraverso gli alimenti (Bocca *et al.*, 2003).

Infine, le persone che vivono in stanze con presenza di molti fumatori possono essere esposte a concentrazioni di BaP in un intervallo approssimato di 5-20 ng/m<sup>3</sup> (Grimmer, 1983; Valerio *et al.*, 1996). Assumendo un'esposizione a 10 ng/m<sup>3</sup> per 5 ore/giorno, l'incremento di assunzione di BaP attraverso il fumo passivo risulta di circa 40 ng/giorno.

## **2.5 Aspetti tossicologici**

Una volta ingeriti o inalati, gli IPA sono rapidamente assorbiti attraverso il tratto gastro-intestinale o l'epitelio polmonare, e distribuiti in vari tessuti (soprattutto

quelli più ricchi di grasso), compresi quelli fetali. Gli IPA vengono estesamente metabolizzati in vari tessuti e organi (polmone, pelle, esofago, colon, fegato, placenta, ecc.)

In genere il primo passo del metabolismo degli IPA, finalizzato ad aumentarne la idrofilicità ed aumentarne l' escrezione, è una ossidazione. Il composto originale viene sottoposto ad ossidazione da parte della famiglia degli enzimi del citocromo P450, con formazione di epossidi e specie idrossilate in varie posizioni, che subiscono a loro volta ulteriori trasformazioni metaboliche. Mentre gli IPA in sé sono chimicamente inerti, nel corso di queste reazioni metaboliche possono formarsi degli intermedi elettrofili capaci di interagire con varie molecole macrobiologiche, compreso il DNA (IPCS, 1998).

Gli effetti tossici degli IPA sono ascrivibili sia alla generazione di intermedi metabolici reattivi, che alla attivazione da parte della molecola parentale del recettore AhR (*Aryl hydrocarbon Receptor*). Il recettore AhR è un regolatore trascrizionale localizzato nel citoplasma, che attivato dal suo ligando, entra nel nucleo ove si lega a sequenze specifiche del promotore e dell' enhancer (AhRe, *AhR Response Elements*) attivando la trascrizione di varie famiglie di geni coinvolti nel metabolismo degli xenobiotici, nella trasduzione del segnale e nel controllo della proliferazione cellulare (Lai *et al.*, 1996).

Tra gli effetti tossici degli IPA, l' immunosoppressione ( Fernandez-Salguero *et al.*, 1995; Near *et al.*, 1999), gli effetti teratogeni e sulla riproduzione ( Mattison e Nightingale, 1980), e l' effetto promovente della cancerogenesi ( Shimizu *et al.*, 2000; Dertinger *et al.*, 2001) sono mediati dall' attivazione del recettore AhR.

In genere gli IPA mostrano bassa tossicità acuta, con NOAEL (*No Observed Adverse Effect Level*) per somministrazione orale superiori ai 100 mg/kg p.c..

La caratteristica tossicologica di maggiore rilievo in relazione ai possibili rischi posti dalla presenza di IPA è quindi senz'altro l'attività genotossica e cancerogena, per le quali si ritiene non esista dose soglia.

Numerosi IPA, nonché miscele complesse e prodotti di combustione contenenti IPA, sono risultati cancerogeni nell'animale da esperimento e genotossici in sistemi sperimentali *in vitro* ed *in vivo*. Le valutazioni sulla cancerogenicità degli

IPA formulate da IPCS-WHO, IARC e Commissione Europea, esprimono sinteticamente il peso dell'evidenza di attività cancerogena (*weight o evidence*) fornito nel loro insieme dagli studi sperimentali. Secondo la valutazione della Commissione Europea (2001), esiste una evidenza sperimentale non ambigua di cancerogenicità per otto IPA, tale da farli considerare potenziali cancerogeni per l'uomo anche in assenza di dati epidemiologici. Le informazioni sul meccanismo di cancerogenesi degli IPA, in cui ha un ruolo causale l'induzione di alterazioni genetiche, permettono di estendere le osservazioni su animale da esperimento all'uomo, potendosi escludere meccanismi indiretti specie-specifici. Non esistono d'altra parte studi adeguati per valutare gli effetti cancerogeni dei singoli IPA sull'uomo; in condizioni reali, infatti, l'esposizione umana riguarda miscele complesse di IPA, in cui sono spesso presenti anche altri componenti cancerogeni. Per alcune di queste miscele (catrame di carbone, fuliggini), o tipologie di esposizione (distillazione di carbone, produzione di coke) esiste comunque una sufficiente evidenza epidemiologica di cancerogenicità nell'uomo (classe 1 IARC).

Il fatto che l'esposizione avvenga ad una miscela di composti, di composizione non costante, rende comunque difficile l'attribuzione delle conseguenze sulla salute alla presenza di uno specifico idrocarburo policiclico aromatico (Menichini, 1994).

In generale, sia per i singoli IPA che per le loro miscele complesse, la valutazione della cancerogenicità si sovrappone a quella della genotossicità. Ciò evidenzia l'associazione funzionale tra formazione di danni addotti sul DNA, induzione di mutazioni ed effetti cancerogeni a lungo termine degli IPA (You *et al.*, 1994; Nesnow *et al.*, 1995; 1998).

Nel 1775, la comparsa dei tumori allo scroto degli spazzacamini fu associata alla fuliggine che si raccoglieva nelle pieghe cutanee dei loro genitali. Attualmente coloro che lavorano negli impianti con forni a carbone coke e produzione di gas, manifestano un'aumentata frequenza del cancro ai polmoni e ai reni connessa con l'inalazione degli IPA sprigionati.



Si hanno meno evidenze che gli IPA possano indurre il cancro nella popolazione non professionalmente esposta, i cui livelli di esposizione risultano di vari ordini di grandezza inferiori a quelli degli ambienti di lavoro. Come è noto, la causa principale di cancro al polmone è l' inalazione del fumo di sigaretta, che contiene molti composti cancerogeni oltre agli IPA (IRIS, 1997 ). Risulta perciò difficile poter stimare, sulla base delle statistiche sanitarie, quale possa essere l' influenza minore di inquinanti che originano da fonti di inquinamento diverse dal fumo di sigaretta, come l' ambiente cittadino ad elevato traffico autoveicolare. Secondo alcuni scienziati il più elevato tasso di mortalità per cancro al polmone osservabile nelle città rispetto alle zone rurali è in parte da attribuire agli IPA , presenti nell' aria che si respira, sebbene contribuiscano anche altri fattori come una maggiore concentrazione di fumi.

Si è osservato che nelle popolazioni di molte città di paesi in via di sviluppo, si manifestano disturbi cronici connessi con l' inquinamento atmosferico contenente elevati livelli di particolato con residui carboniosi. Si ritiene, per esempio, che il grave inquinamento dell'aria outdoor e indoor provocato soprattutto dalla combustione, senza adeguato tiraggio, del carbone e della biomassa nei processi di cottura degli alimenti, sia responsabile di oltre un milione di morti ogni anno nella sola Cina (Su et. Al, 2004). In questo paese il tasso di cancro polmonare è più elevato nelle donne che negli uomini, probabilmente dovuto alla maggiore esposizione agli IPA sprigionati dalla combustione del carbone e dai fumi degli oli per uso alimentare.

I gas ed il particolato emessi dagli scarichi degli autoveicoli a motore diesel, che recentemente sono stati indicati dallo IARC come “ cancerogeni certi per l' uomo”, contengono non solo gli IPA ma anche alcuni composti nitro-sostituiti che risultano essere cancerogeni ancora più attivi dei corrispettivi I.P.A. Per esempio, le molecole di nitropirene e dinitropirene sono responsabili di gran parte delle proprietà mutagene dei prodotti della carburazione diesel: questi composti si formano nel motore in seguito alla reazione del pirene con  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}_4$ ; esiste inoltre la prova che gli IPA subiscono la nitrificazione da parte di alcuni componenti dello smog fotochimico (Baird et al., 1997).

### **3 Benzo[a]Pirene e Idrocarburi Policiclici Aromatici nella matrice aria.**

#### ***3.1 Sorgenti di emissione***

Le fonti che possono originare IPA, vengono generalmente distinte in naturali ed antropiche. Ognuno dei due gruppi, comprende una serie di processi in grado di sintetizzare miscele di IPA con una composizione relativa caratteristica, grazie alla quale la fonte diventa individuabile.

##### **3.1.1 Sorgenti naturali**

- A. **Combustione di biomasse vegetali:** esistono fenomeni naturali, quali fulmini, autocombustioni di sterpaglie, in grado di originare incendi. La produzione di IPA è una conseguenza collaterale della combustione che assume un comportamento incontrollato

- B. **Trasudamento di petrolio:** il fenomeno è legato al passaggio di piccole quantità di idrocarburi dalle rocce del fondale marino in cui è imprigionato, alla colonna d' acqua.
- C. **Diagenesi:** per diagenesi si intende una trasformazione avvenuta in ambiente sedimentario a carico delle sostanze organiche depositate. Il processo avviene nei primi metri di sedimento , con temperature che sono ancora prossime a quelle dell' ambiente in cui è avvenuta la sedimentazione.
- D. **Biogenesi:** alcuni autori (Baek et. Al, 1991) indicano la possibilità di alcuni organismi di costruire strutture simili ai policiclici aromatici alchilati che, alla morte, vengono rilasciate nell' ambiente. Il contributo biogenico di IPA nel sedimento è comunque minoritario rispetto ad altre fonti.

### 3.1.2 Sorgenti antropiche

- A. **Traffico autoveicolare:** le emissioni dovute al traffico stradale sono una componente dominante nella emissione di I.P.A. e quindi di BaP nelle aree urbane. I motori a combustione interna dei veicoli sono generalmente alimentati a benzina o a gasolio, mentre vi è una piccola percentuale di essi alimentata a Gpl o a metano. Uno dei fattori più importanti della produzione di IPA dalla combustione di benzina è la proporzione aria-carburante: è stato dimostrato che la quantità di IPA presente nei gas di scarico diminuisce all'aumentare della porzione di ossigeno. La quantità di IPA emessi è inoltre collegata alla temperatura di esercizio, allo sforzo del motore, alla qualità del carburante ed alla velocità. I catalizzatori per i motori a benzina contribuiscono in maniera rilevante alla diminuzione delle emissioni di IPA. Alcuni studi hanno dimostrato che si hanno diminuzioni medie da 80% a 90% e fino al 94% per il Benzo[a]Pirene (Concawe, 1998). I motori a gasolio emettono molto più particolato rispetto a quelli a benzina. Il particolato emesso è costituito da una

L' utilizzo di particolari sistemi di abbattimento quali le marmitte catalitiche ed i filtri anti particolato, contribuiscono in modo rilevante alla diminuzione delle emissioni di IPA. Questi dispositivi trattengono temporaneamente e ossidano ulteriormente le particelle solide presenti negli scarichi. Alcuni scienziati (Concawe, 2004; Levon et al., 2002) hanno constatato con preoccupazione che durante la loro permanenza in questi dispositivi di intrappolamento, gli IPA possono andare incontro a reazioni che producono quantità ancora più elevate di IPA combinati con acido nitrico. Anche se questo fenomeno evidentemente si verifica, alcuni test dimostrano che l'attività mutagena complessiva di una certa quantità di gas e particolato, emessi dal motore attraverso gli scarichi, è in realtà diminuita, perché sottoposta in gran parte a reazioni di ossidazione. Come accade anche per i mezzi a benzina, un contributo all'emissione di IPA è dato dalla presenza di questi ultimi negli stessi carburanti (Westerholm et al., 1994).

- B. **Carbone coke:** per lungo tempo, gli impianti di produzione di carbone coke, sono stati considerati le maggiori fonti di emissione di IPA in atmosfera; essi sono caratterizzati da emissioni diffuse molto difficili da attenuare attraverso i sistemi di abbattimento. Molti di questi impianti sono datati e hanno un impatto ambientale rilevante, impatto che può essere contenuto attraverso l' utilizzo delle più moderne tecnologie. Una delle cokerie più moderne al mondo ha raggiunto livelli di emissione di Benzo[a]Pirene di 0,0036 ng BaP/m<sup>3</sup> (UBA, 1998), mentre è stato stimato che i vecchi impianti emettono almeno 7,5 volte queste quantità. Recenti misurazioni hanno rilevato che nelle immediate vicinanze delle cokerie, si possono avere concentrazioni in aria di 14 ng BaP/m<sup>3</sup> (Bruckmann, 2001).

- C. **Carbon black (nerofumo):** la produzione di Carbon black è legata ad una pirolisi di olio combustibile. Il processo può originare quantità significative di IPA, i quali si adsorbono al prodotto sotto forma polverosa ed eventualmente possono essere trasportati anche in zone relativamente lontane dalla produzione.
- D. **Processo di cracking catalitico:** in questo processo il cracking del greggio, avviene in presenza di un catalizzatore a pasta di grafite che, inizialmente è disattivato dalla deposizione di carbon coke sulla sua superficie. Il catalizzatore viene rigenerato attraverso la combustione dello strato di carbone ed in questa fase possono prodursi gli IPA.
- E. **Inceneritori:** pur dotati di impianti per l' abbattimento del particolato, possono contribuire al rilascio degli IPA in atmosfera. Le emissioni dipendono da tipo di materiale bruciato e dalle condizioni operative del sistema.
- F. **Produzione di alluminio:** le emissioni di IPA nell'industria dell'alluminio dipendono dal tipo di processo e dall'utilizzo degli anodi di carbonio prodotti a partire dal bitume e dal coke di petrolio. Il fattore di emissione per tonnellata di alluminio prodotto è di 4,4 kg di IPA totali per il processo Sodeberg orizzontale e di 0,7 kg IPA totali per quello verticale. Nella tecnologia ad anodo cotto, ad alte emissioni durante la produzione dell' anodo stesso, si contrappongono basse emissioni nella fase elettrolitica. I maggiori sforzi vengono diretti verso l'abbattimento di polveri e di idrocarburi, che rappresentano le emissioni principali di questa tecnologia. In Europa il fattore di emissione medio associato alla tecnologia ad anodo pre-cotto si aggira intorno a 0,05 kg/ton di alluminio. Le fabbriche più moderne utilizzano una variante alla tecnologia dell' anodo pre-cotto, chiamata CWPB (Centre Worked Pre-bake Technology), in cui ogni piccolo passo del processo viene controllato dai computers. Uno dei punti chiave della tecnologia CWPB è dato dalla natura chiusa del processo e

ciò comporta una perdita incontrollata di emissioni inferiore al 2% di quelle totali ([www.world-alluminium.org](http://www.world-alluminium.org)).

G. **Incidenti**: appartengono a questa categoria tutte le perdite relative al trasporto dei combustibili fossili.

Alcuni studiosi (Hsi-Hsien Yang et al., 1998) hanno preso in considerazione le emissioni di idrocarburi policiclici aromatici provenienti da 8 installazioni industriali nel sud di Taiwan tra le quali vi sono fornaci, fornaci a coke, forni ad arco elettrico, centrali ad olio combustibile, centrali a gasolio ed industrie per la produzione del cemento.

Sono state determinate le concentrazioni ( $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ) nei diversi effluenti di tali industrie ed i fattori di emissione ( $\mu\text{g}/\text{Kg}$  di materia prima) per ogni singola attività produttiva.

E' stato verificato che la combustione dell'olio combustibile è caratterizzata da un' emissione di IPA a 4,5,6 e 7 anelli, molto più alta rispetto agli altri impianti.

Le concentrazioni più importanti degli IPA ad alto peso molecolare sono state rilevate per il forno a coke, per la fornace ad arco elettrico e per la combustione di olio combustibile.

I fattori di emissione totali per kg di materia prima utilizzata variano da un valore di 77  $\mu\text{g}$  ad uno di 3970  $\mu\text{g}$ , mentre il fattore di emissione per il solo BaP va da 1,87  $\mu\text{g}$  a 15,5  $\mu\text{g}$ .

Tra le 8 industrie analizzate, la centrale ad olio combustibile ha fatto rilevare i peggiori risultati sia per quanto riguarda il totale degli IPA che per il solo Benzo[a]Pirene.

### ***3.2 Trasformazioni post emissione***

Il tasso ed i meccanismi di rimozione chimica degli IPA in aria, variano in base al fatto che essi siano in fase gassosa o associati al particolato atmosferico.

Gli IPA a più alto peso molecolare si trovano legati al particolato e tale associazione non è semplicemente il risultato della condensazione; si nota infatti che la maggior parte di tali composti si trova legata al particolato nonostante si superi molto raramente la concentrazione di saturazione relativa alla fase vapore.

Tale associazione infatti è dovuta all'adsorbimento sulla superficie del particolato e all'assorbimento nell'aerosol, influenzati dalla temperatura, dall'umidità, dalla composizione e concentrazione dell'aerosol.

Tendenzialmente gli IPA con 5 o più anelli, incluso il Benzo[a]Pirene, si trovano legati al particolato atmosferico mentre quelli a 2 o 3 anelli sono presenti nella fase di vapore. La linea di confine è rappresentata dagli IPA a 4 anelli quali il Fluorantene, il Pirene, il Benzo[a]Antracene ed il Crisene.

Nonostante il particolato rappresenti uno dei maggiori vettori della cancerogenicità umana, le reazioni degli IPA legati ad esso risultano tuttora poco conosciute. Molte delle incertezze derivano dalla composizione molto variabile del particolato atmosferico e dalle possibili influenze che la natura del substrato ha sulle reazioni chimiche.

Le reazioni non fotochimiche degli IPA con l'ozono risultano avere un'emivita di circa 1-2 giorni.

La reattività con NO<sub>2</sub> sembra essere molto più bassa e quella con N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nelle tipiche condizioni atmosferiche è trascurabile.

**Tabella 2:** Durata della vita di alcuni IPA (associati al particolato) a 4 e 5 anelli aromatici, nei confronti delle reazioni termiche con ozono (O<sub>3</sub>), biossido di azoto (NO<sub>2</sub>) e pentossido di azoto (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

IPA(Num. anelli)	Durata della vita rispetto alle reazioni con:		
	O <sub>3</sub> (a)	NO <sub>2</sub> (b)	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Pirene(4)	1,8 giorni (d)		4 anni (d)
Benzo[a]antracene(4)	1,2 giorni (d)		
Crisene(4)	2,2 giorni (d)		
Benzo[b]fluorantrene(5)			19 anni (e)

Benzo[k]fluorantrene(5)	1,2 giorni (d)		14 anni (e)
Benzo[a]pirene(5)	1,6 giorni (d) 1,8 giorni (e)	19 giorni(e)	5,1 anni (e)
Benzo[ghi]perilene(6)			10 anni (e)
(a) Concentrazione di O <sub>3</sub> assunta pari a 30 ppbV, rappresentativa della periferia delle città del Regno Unito (PORG, 1997) (b) Concentrazione di NO <sub>2</sub> assunta pari a 50 ppbV, rappresentativa delle città del Regno Unito (Porg, 1997) (c) Concentrazione di N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> assunta pari a 50 pptV sulla base delle concentrazioni osservate di NO <sub>3</sub> (Carslaw et al., 1997) e NO <sub>2</sub> (PORG, 1997) e la costante di equilibrio della reazione NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub> ↔ N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Wayne et al., 1991) (d) Basata su dati rilevati da Kamens et al. (1985) (e) Basata su dati rilevati da Kamens et al. (1990)			

Un contenuto di SO<sub>2</sub> ad ordini di grandezza delle parti per milione sembra non avere alcuna influenza.

Gli IPA assorbono le radiazioni solari nello spettro del visibile e degli UV che possono indurre un importante processo di rimozione, soprattutto per quanto riguarda la fase adsorbita al particolato.

Gli IPA legati alle ceneri chiare hanno una vita di circa 6 ore in estate e 17 in inverno, mentre la persistenza aumenta fortemente nel caso di polveri nere perché i substrati scuri hanno una maggiore capacità di assorbimento della luce, inducendo una diminuzione dei processi di fotolitici.

Gli IPA in fase gassosa reagiscono principalmente con i radicali OH, generati da processi fotochimici, il più importante dei quali è rappresentato dalla fotolisi dell'ozono in presenza di vapore acqueo. La concentrazione di OH è maggiore in estate e può essere presente in concentrazioni molto alte durante le ore di maggiore insolazione.

La tendenza degli IPA con numero di anelli da due a quattro a reagire con i radicali OH è indicata dalle durate della loro vita che vanno da 2 a 12 ore in estate e da 10 ore a 2,7 giorni in inverno.

Il decadimento dei livelli di concentrazione di IPA in fase gassosa dovuto a reazioni con NO<sub>3</sub> risulta, in molti casi, insignificante; ciò è dovuto al fatto che



durante il giorno i nitrati vengono rimossi in maniera molto efficace da processi fotochimici.

Reazioni con  $O_3$  si possono determinare durante le ore diurne che comunque, nelle condizioni tipiche dell'atmosfera, determinano una vita non inferiore ai 30 giorni.

Tabella 3: durata della vita rispetto alle reazioni con OH,  $NO_3$ ,  $O_3$ .

IPA (numero di anelli)	Durata della vita rispetto alle reazioni con:			
	OH (a,b)		$NO_3$ (a,c)	$O_3$ (a,d)
	Estate	Inverno		
Naftalene(2)	12 ore	2,7 giorni	6,0 anni	>80 anni
1-metilnaftalene(2)	5,3 ore	1,1 giorni	2,7 anni	>125 anni
2-metilnaftalene(2)	5,3 ore	1,1 giorni	2,0 anni	> 40 anni
2,3-dimetilnaftalene(2)	3,7 ore	18 ore	1,4 anni	>40 anni
Acenaptene(3)	3,5 ore	18 ore	4,8 ore	>30 anni
Acenaftilene(3)	2,6 ore	13 ore	24 minuti	43 minuti
Fluorene(3)	1,8 anni	9 anni		
Fenantrene(3)	9,0 ore	1,9 anni		
Antracene(3)	2,1 ore	1,9 anni		
Fluorantene(4)	5,6 ore	1,2 giorni	340 giorni	
Pirene(4)	5,6 ore	1,2 giorni	120 giorni	
Note Da Atkinson e Arey (1994) e Brubaker e Hites (1998) Da Collins et al., 1995 Da PORG, 1997 Da PORG, 1997				

La maggior parte dei processi di degradazione portano alla formazione di composti nitrosostituiti, idrossisostituiti e carbonilsostituiti principalmente

associati al particolato atmosferico. Tra questi gli IPA nitrosostituiti hanno indotto una particolare attenzione dato che alcuni isomeri sono coinvolti nell' azione di mutagenesi e cancerogenesi.

Una piccola porzione dei nitroareni determinati può essere attribuita all'emissione diretta da parte dei motori diesel, ma la loro formazione deriva principalmente da idrocarburi policiclici aromatici con 2,3 o 4 anelli.

Si hanno pochissime informazioni riguardanti gli IPA nitrosostituiti legati al particolato dovuto anche al fatto che la formazione di tali composti risulta essere trascurabile.

Tabella 4 : Durata della vita degli isomeri del nitronaftalene nel caso di reazioni con OH, NO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub> e nel caso di fotolisi diretta.

IPA nitrosostituito (numero di anelli)	Durata della vita in caso di reazioni con:					
	OH (a,b)		NO <sub>3</sub> (a,c)	O <sub>3</sub> (a,d)	Fotolisi (e)	
	Estate	Inverno			Estate	Inverno
1-nitronaftalene(2)	4,1 giorni	20 giorni	72 anni	>28 giorni	3,5ore(f) 1,6ore(g)	11 ore(f) 4,8ore(g)
2-nitronaftalene(2)	3,9 giorni	20 giorni	80 anni	>28 giorni	4,6ore(f) 22 ore(g)	14 ore(f) 2,8ore(g)
<u>Note</u> (a) Da Atkinson e Arey (1994). (b) Concentrazione media di OH calcolata su 24 ore, considerata pari a 0,04 pptV in estate, e pari a 0.008 pptV in inverno (Collins et al., 1995). (c) Concentrazione media di NO <sub>3</sub> calcolata su 24 ore, considerata pari a 5 pptV (Carslaw et al., 1997). E' importante ricordare che la concentrazione di NO <sub>3</sub> è molto variabile e può essere trascurabile nelle situazioni di forte inquinamento. La reazione richiede anche la presenza di NO <sub>2</sub> , considerata pari a 10ppbv (PORG, 1997). (d) Concentrazione di O <sub>3</sub> assunta pari a 30 ppbV, basata sui valori medi rilevati nel Regno Unito (PORG, 1997). (e) Situazione rappresentativa delle condizioni presenti nel sud del Regno Unito. (f) Dati forniti da Atkinson e Arey (1994). (g) Dati forniti da Feilberg et al. (1999).						

La maggior parte dei nitroareni associati al particolato hanno una vita paragonabile a quello degli IPA associati al particolato.

### 3.3 Deposizione

La deposizione secca delle specie in fase gassosa è più rapida rispetto a quella legata al particolato ma lo “scavenging” secco dell’aerosol rimuove la maggior parte del materiale.

Sul suolo la deposizione secca è maggiore rispetto a quella umida, mentre ambedue sono comparabili sul mare (EMEP MSC-E, 1999)

La deposizione delle specie gassose dipende molto dalla rugosità del terreno, assumendo i valori massimi nel caso di aree coperte da boschi decidui (Tabella 4)

Tabella 5: deposizione degli IPA dipendente dalla rugosità del terreno.

IPA (numero di anelli)	Foreste decidue (a)		Foreste di conifere (a)	
	Velocità di deposizione(b)	Durata della vita (c)	Velocità di deposizione(b)	Durata della vita (c)
<b>In fase gassosa</b>				
Fenantrene(3)	0,37	1,6 giorni	0,035	17 giorni
Fluorantrene(4)	1,9	7,3 ore	0,15	3,9 giorni
Pirene(4)	2,4	5,8 ore	0,16	3,6 giorni
<b>Associati al articolato</b>				
Benzo[e]pirene(5)	0,78	18 ore	0,051	11 giorni
Benzo[a]pirene	0,88	16 ore	0,061	9,5 giorni
Dibenzo[ah]antracene(5)	0,73	19 ore	0,055	11 giorni
Indeno[123,cd]pirene(6)	0,60	23 ore	0,038	15 giorni
Benzo[ghi]terilene	0,74	19 ore	0,047	12 giorni

Coronene(7)	0,65	21 ore	0,048	12 giorni
Note (a) Da Horstmann e McLachlan, 1998 (b) L' unità di misura della velocità di deposizione è cm/s (c) Tempi calcolati per uno strato limite terrestre spesso 500m				

La vita degli IPA, nel caso in cui siano sottoposti a deposizione, risulta essere significativamente più lunga rispetto ai tempi citati in precedenza, almeno per quelli in fase gassosa.

La re-immissione in atmosfera dalla superficie del suolo o dei mari è considerata trascurabile (EMEP, 2000).

Come discusso precedentemente, nelle condizioni atmosferiche normali, si ha una riduzione degli IPA in fase gassosa; in condizioni estreme, come nel caso di episodi estivi di inquinamento fotochimico, caratterizzato da un' elevata concentrazione di radicali OH e dalla stabilità della massa d' aria dello strato limite terrestre, è prevista una maggiore diminuzione. In tali circostanze la vita degli IPA in fase gassosa può essere di circa 30 minuti, che risulta molto inferiore a quello del BaP e di altri IPA legati al particolato.

### **3.4 La normativa europea e nazionale**

Il regime normativo rivolto alla tutela dell' aria dall' inquinamento da Idrocarburi Policiclici Aromatici è oggi contenuto nel DM 25/11/1994, che fissa (all' allegato IV) come obiettivo di qualità per gli IPA il valore giornaliero medio annuale di 1 ng/mc in riferimento al benzo[a]pirene.

Il suddetto decreto dispone che il valore annuale, ai fini del confronto con gli obiettivi di qualità fissati, sia dato dalla media mobile dei valori giornalieri registrati; ai fini della valutazione di tale valore le misure devono essere

effettuate, in modo discontinuo, per almeno 15 giorni ogni mese. Tale decreto contiene inoltre, all' allegato VII, il metodo di riferimento per la determinazione degli Idrocarburi Policiclici Aromatici in aria.

### ***3.5 Livelli di concentrazione nella matrice aria in Europa e in Italia***

Gli IPA sono composti ubiquitari: le loro concentrazioni sono inferiori nei siti isolati rispetto agli agglomerati rurali. Le concentrazioni più alte si determinano nelle aree urbane, con picchi nelle zone ad elevato traffico autoveicolare ed in prossimità di impianti industriali.

Negli anni novanta le concentrazioni medie annuali di BaP nelle aree rurali oscillavano tra 0,1 ng/m<sup>3</sup> e 1 ng/m<sup>3</sup>; per le zone urbane i livelli di concentrazione erano comprese tra 0,5 e 3 ng/m<sup>3</sup>; concentrazioni fino a 30 ng/m<sup>3</sup> o superiori sono state rilevate nelle immediate vicinanze delle cokerie. Esistono pochi dati relativi alle comunità rurali in cui si usavano carbone e legna come combustibili, comunque, queste misurazioni indicano livelli di concentrazione paragonabili a quelli determinati in ambiente urbano.

Si sono notate sostanziali differenze di concentrazione anche all'interno delle stesse città tra zone caratterizzate da fonti emissive diverse (Menichini, 1992b). Una differenza di circa 2 volte è stata rilevata tra una zona trafficata del centro città e la periferia di Birmingham (Lee et al., 1999). Una differenza di 8 volte nelle concentrazioni di BaP è stata determinata tra un' area prossima ad un forno a carbone coke ed il centro della città di Genova (Valerio et al., 1996) e fino a 14 tra una zona molto trafficata ed un parco urbano di Firenze (Bini et al., 1998).

Tendenzialmente le concentrazioni degli idrocarburi policiclici aromatici risultano essere maggiori di un ordine di grandezza in inverno rispetto a quelle estive

(Menichini et al., 1999); questo andamento può essere generalizzato ad ogni località europea.

I fattori che influiscono maggiormente su queste variazioni sono:

- Condizioni meteorologiche: per es. l'aumento della stabilità atmosferica in inverno.
- Maggiori emissioni in inverno: per es. dovute alla combustione di legna e carbone per il riscaldamento delle case.
- Riduzione della reattività degli IPA in atmosfera: per es. riduzione della degradazione ad opera della fotodissociazione e delle reazioni con i radicali OH.

Dai molti studi a lungo termine effettuati in varie località europee si è rilevata una diminuzione dei livelli di concentrazione dal 1990 ad oggi.

La tabella 6, usando dati relativi al Regno Unito, descrive la diminuzione avuta e prevista di IPA, da considerarsi valida per l'intera Europa.

Tabella 6: andamento delle emissioni di BaP dal 1990 al 2010.

Emissioni di BaP	1990		1995		2010 Stimato	
	Emissioni (ton)	% dovuta alle singole fonti	Emissioni (ton)	% dovuta alle singole fonti	Emissioni (ton)	% dovuta alle singole fonti
Veicoli diesel	1,4	1,7	2,0	5,4	3,3	20,0
Veicoli benzina	8,5	10,6	5,7	15,5	0,7	4,0
Incendi boschivi e agricoli	31	38,7	2,9	7,8	2,9	17,5
Uso di creosoto	0,06	0,07	0,06	0,16	0,06	0,4
Prod. alluminio	1,9	2,4	1,4	3,9	0,03	0,2
Anode baking	22,7	28,3	14,8	40,3	1,0	5,9

Prod. coke	1,3	1,6	1,1	2,9	1,1	6,7
Comb.domestica di biomasse	1,2	1,5	1,2	3,2	1,2	7,1
Comb. Industr. di biomasse	0,1	0,2	0,1	0,4	0,2	1,0
Comb.domestica di carbone	5,3	6,6	2,2	6,1	1,9	11,3
Comb. industr. di carbone	6,3	7,8	4,9	13,3	3,8	23,3
Altre fonti	0,4	0,5	0,4	1,0	0,4	2,4
<b>Emissione totale di BaP</b>	<b>80,2</b>	<b>100</b>	<b>36,8</b>	<b>100</b>	<b>16,4</b>	<b>100</b>

Dal 1990 al 1995 le emissioni totali di BaP nel Regno Unito sono diminuite di oltre il 50%. Il maggior apporto a tale diminuzione è dovuto alla riduzione della combustione degli sfalci e potature come pratica agricola.

Le emissioni previste nel Regno Unito per il 2010 ammontano a 16,4 Ton/anno. Le emissioni degli autoveicoli diminuiranno fortemente a causa delle sempre più restrittive norme ambientali che impongono l' utilizzo di sistemi di abbattimento più efficienti e di manutenzione accurata.

L' apporto di IPA in atmosfera dovuto alla produzione primaria di alluminio è previsto in forte diminuzione come conseguenza delle migliorie apportate agli impianti di abbattimento.

Le emissioni dovute alla combustione domestica del carbone diminuiranno a causa del minor utilizzo di tale combustibile.

## **4 Processo di accreditamento di qualità di un laboratorio di prova**

### ***4.1 Introduzione***

Con il termine accreditamento si intende una dimostrazione di competenza, cioè il procedimento con cui un organismo riconosciuto, terza parte indipendente, attesta formalmente la competenza di un organismo o persona a svolgere funzioni specifiche.

L'accREDITAMENTO è una scelta volontaria per quegli enti come laboratori, organismi di ispezione e centri di taratura, che intendono così impegnarsi nel dare evidenza della correttezza, trasparenza e professionalità della loro attività.

Nel caso dei laboratori di prova l'accREDITAMENTO consiste nel riconoscimento formale della conformità alle prescrizioni della norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025, rilasciato da un organismo di accREDITAMENTO che opera in conformità della norma UNI CEI EN ISO/IEC 17011; in Italia l'organismo di accREDITAMENTO dei laboratori è il SINAL (Sistema Nazionale per l'AccREDITAMENTO dei Laboratori) che, essendo indipendente e rappresentativo di tutte le parti interessate, garantisce gli utilizzatori delle prove sulla competenza ed imparzialità dei laboratori nella effettuazione delle prove accreditate, attraverso periodiche verifiche tecniche.



L'accreditamento è basato sulla verifica della competenza tecnica del laboratorio ad effettuare specifiche prove o determinati tipi di prova, e sulla valutazione del sistema qualità del laboratorio.

Il processo di accreditamento garantisce la competenza, la professionalità, l'imparzialità dell'operato del laboratorio di prova.

In particolare, il laboratorio può realizzare ed assicurare la qualità dei servizi forniti in conformità alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025 sulla base di due condizioni:

- ✓ possesso delle necessarie **capacità organizzative e gestionali e competenza tecnica**, come specificate dalla norma;
- ✓ capacità di fornire evidenza oggettiva di tale possesso, tramite la dimostrazione della **conformità a determinati requisiti** per ciascuna delle due componenti.

#### ***4.2 Conformità alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025: REQUISITI GESTIONALI***

I requisiti gestionali ai quali il laboratorio deve dimostrare la conformità sono i seguenti:

1. Organizzazione
2. Sistema qualità
3. Controllo della documentazione
4. Riesame delle richieste, delle offerte e dei contratti
5. Subappalto delle prove e delle tarature
6. Approvvigionamento di servizi e forniture
7. Servizi al cliente
8. Reclami
9. Controllo delle attività di prova e/o taratura non conformi
10. Miglioramento
11. Azioni correttive
12. Azioni preventive
13. Controllo delle registrazioni

14. Verifiche ispettive interne

15. Riesame da parte della direzione

L'organismo di accreditamento nell'ambito delle visite ispettive esamina la conformità a tali requisiti, mediante una lista di riscontro che, prendendo in considerazione ciascuno dei suddetti punti, consente la verifica della rispondenza del sistema alla norma.

#### **4.3 Conformità alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025: REQUISITI TECNICI**

Il laboratorio deve dimostrare la conformità ai seguenti requisiti tecnici:

1. Personale
2. Luogo di lavoro e condizioni ambientali
3. Metodi di prova e di taratura e validazione dei metodi
4. Apparecchiature
5. Riferibilità delle misure
6. Campionamento
7. Manipolazione degli oggetti da provare e da tarare
8. Assicurazione della qualità dei risultati di prova e taratura
9. Presentazione dei risultati

La presente tesi riporta il lavoro svolto nel laboratorio di prova del Servizio di ARPAT Piombino allo scopo di raggiungere e mantenere la conformità alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025 relativamente al requisito tecnico n.3 per il metodo di determinazione del BaP.

Il laboratorio si è avvalso a tale scopo, di procedure gestionali (PG) messe a punto dalla Articolazione Funzionale "Qualità" della Direzione di ARPAT, che costituiscono per tutta l' Agenzia il riferimento documentato richiesto per la gestione della qualità.

Tali procedure, come tutta la documentazione prodotta, devono rispondere ai requisiti di distribuzione controllata, disponibilità, riesame periodico con identificazione dello stato di revisione.

#### ***4.4 Stesura, validazione, approvazione, autorizzazione e distribuzione dei metodi di prova (PG LAB.01)***

L'introduzione e la verifica di applicabilità dei metodi normati nell'uso routinario nei laboratori ARPAT deve soddisfare i criteri generali fissati dalla procedura gestionale PG LAB.01 emessa dalla Direzione tecnica ARPAT.

In particolare al punto 3 della PG LAB.01 sono riportate le grandezze statistiche utilizzate nel processo di validazione del metodo.

Si riportano in seguito alcune delle definizioni più utili ai fini del presente lavoro di tesi.

**Accuratezza** = grado di accordo tra il risultato analitico ed il valore di riferimento accertato.

**Campo di applicazione** = individua le sostanze o proprietà determinabili con il metodo, all'interno di una o più matrici, in uno o più campi di misura.

**Campo di misura** = intervallo di valori del misurando entro il quale il metodo è applicabile.

**Coefficiente di variazione percentuale (Scarto tipo relativo)** = rapporto moltiplicato per cento tra lo scarto tipo e la media aritmetica.

**Esattezza o accuratezza della media** = differenza tra il valore medio ottenuto da un sufficiente numero di prove indipendenti ed il valore di riferimento accettato come reale.

**Incertezza** = “Parametro, associato al risultato di una misurazione o prova, che caratterizza la dispersione dei valori ragionevolmente attribuiti al misurando”

( Norma UNI CEI ENV 13005: 1999) oppure: “Stima che caratterizza il campo di valori entro cui giace il valore vero del misurando” (ISO 3534-1: 2006).

**Limite di ripetibilità** = parametro con il quale si deve confrontare la differenza tra dati in doppio ottenuti utilizzando il metodo di prova adottato in laboratorio

$$r = t \times s \times \sqrt{2}$$

con  $t$  = t di Student e  $s$  = scarto tipo determinato in condizioni di ripetibilità.

**Limite di rivelabilità** = minimo valore del determinando che può essere rivelato, ma non necessariamente calcolato con accettabile precisione.

**“Metodi normalizzati”** sono:

- metodi prescritti da leggi, decreti, direttive;
- metodi emessi da enti formatori internazionali (ISO, CEN) e nazionali (UNI, DIN, AFNOR, BSI ecc.), anche se emessi come progetti di norma nella forma sottoposta al voto finale (metodi normati);
- metodi emessi da organizzazioni tecniche rinomate, pubbliche o private (EPA , IRSA, UNICHIM, ISTISAN ecc.) (metodi ufficiali).

**“Metodi non normalizzati”** sono tutti gli altri, come ad esempio:

- metodi completamente progettati all’ interno del laboratorio;
- metodi ricavati da pubblicazioni su riviste specializzate;
- metodi normalizzati applicati al di fuori del proprio scopo o campo di applicazione prefissato, come pure estensioni e modifiche di metodi normalizzati;
- metodi specificati dal costruttore e/o fornitore delle apparecchiature.

**Precisione** = grado di accordo tra più misure indipendenti della stessa variabile analitica. In funzione della modalità con cui vengono replicate le prove, può essere definita come ripetibilità, ripetibilità intermedia, o come riproducibilità.

**Ripetibilità** = grado di accordo tra i risultati analitici indipendenti ottenuti con lo stesso procedimento su campioni identici nello stesso laboratorio dallo stesso operatore usando la stessa apparecchiatura entro brevi intervalli di tempo.

**Ripetibilità intermedia** = grado di accordo tra risultati analitici indipendenti ottenuti con lo stesso procedimento su campioni identici nello stesso laboratorio o da operatori diversi o in condizioni ambientali e strumentali diverse.

**Riproducibilità** = grado di accordo tra risultati analitici indipendenti ottenuti con lo stesso procedimento su campioni identici in laboratori diversi con operatori, strumenti e materiali diversi.

**Recupero** = rapporto tra il valore trovato nella prova ed il valore presunto vero. Molto spesso l' esattezza di un metodo è definita dal livello del recupero totale dell' analita dalla matrice.

**Scarto tipo “s” (“standard deviation”)** = radice quadrata della varianza

$s =$

**Validazione** = “Conferma, sostenuta da evidenze oggettive, che i requisiti relativi ad una specifica utilizzazione o applicazione prevista sono stati soddisfatti” (UNI EN ISO 9000, 2005).

**Varianza** = una misura della dispersione dei risultati che è data dalla somma dei quadrati degli scarti aleatori delle osservazioni rispetto alla loro media divisa per un numero pari a quello delle osservazioni meno uno.

$$s^2 = \dots\dots\dots$$

## **4.5 Validazione dei metodi di prova**

I “**Metodi normalizzati**” non devono essere validati; tuttavia, prima di utilizzarli il laboratorio deve non solo valutare che le loro caratteristiche siano adeguate agli scopi richiesti ma deve anche verificare e dimostrare di essere in grado di applicarli in modo completo, garantendo il rispetto delle loro caratteristiche.

I “**Metodi non normalizzati**” devono essere validati, per cui, prima di impiegarli il laboratorio deve verificare che i requisiti che si prefigge di raggiungere, definiti a seguito dell’ esame delle richieste e dello studio di fattibilità, siano soddisfatti applicando il metodo di prova interno così come progettato e steso.

La documentazione relativa alla determinazione dei parametri di validazione deve essere disponibile e rintracciabile.

Per procedere alla validazione di un metodo di prova è, in ogni caso, necessario che:

- il metodo sia scritto in modo chiaro e non ambiguo, in modo che possa essere eseguito dagli operatori tecnici con identiche modalità;
- i parametri di validazione del metodo e dei livelli sui quali stimarli siano definiti;
- i criteri di accettabilità della validazione siano definiti; oppure, in mancanza di indicazioni, individuati per confronto con criteri di accettabilità di un circuito interlaboratorio o con risultati ottenuti con un metodo di riferimento;
- gli operatori tecnici siano ben istruiti ed esperti, per evitare gli errori umani, di difficile rilevazione;
- le apparecchiature di prova e misura utilizzate siano state sottoposte al controllo di buon funzionamento secondo il programma di specifiche procedure operative;

- i materiali, i campioni di riferimento e i reagenti siano adeguati e correttamente conservati;
- i singoli valori trovati siano idonei ad essere elaborati statisticamente e siano quindi controllati utilizzando opportuni tests statistici;
- la curva di taratura, ove prevista, sia definita nel campo di misura dichiarato dal metodo;
- siano utilizzati, ove possibile, per le prove di validazione, materiali di riferimento certificati. Nel caso in cui i materiali di riferimento per le prove di validazione siano preparati in laboratorio, la matrice utilizzata per prepararli, alla quale viene addizionata una quantità nota di misurando, non deve contenere il misurando stesso e deve essere sufficientemente rappresentativa delle matrici per le quali è dichiarato il campo di applicazione del metodo. Il misurando a valore noto deve essere aggiunto in quantità tale da rientrare nel campo di misura del metodo e essere il più vicino possibile al valore sconosciuto che interessa determinare.

I parametri tecnici di validazione sono di seguito riportati:

- 1) Specificità;
- 2) Campo di applicazione;
- 3) Campo di misura;
- 4) Limite di rivelabilità;
- 5) Limite di quantificazione (limite di determinazione);
- 6) Ripetibilità;
- 7) Riproducibilità;
- 8) Esattezza (recupero);
- 9) Sensibilità;
- 10) Robustezza;
- 11) Incertezza.

Nel presente lavoro di tesi è stata verificata la rispondenza del laboratorio ai parametri di qualità riportati dal metodo normato (DM 25/11/94), in particolare l'efficienza di recupero e la ripetibilità come CV %. Sono stati inoltre valutati altri parametri tecnici per i quali il metodo non fornisce indicazioni, ma ritenuti necessari per garantire l'adeguatezza del metodo allo scopo per il quale viene applicato. Tali parametri sono il limite di rivelabilità, il campo di misura e l'incertezza: quest'ultima è stata stimata mediante approccio metrologico, secondo il quale l'incertezza associata al dato analitico è data dalla somma dei contributi relativi alle singole fasi del processo (incertezza di taratura, di diluizione ecc.).

Il laboratorio ha inoltre messo a punto il controllo di qualità necessario alla verifica del mantenimento delle prestazioni validate nelle condizioni operative del laboratorio. In particolare sono state attivate carte di controllo che, mediante misure in doppio di uno stesso campione, consentono sia di tenere sotto controllo il dato di ripetibilità stretta della misura sia le prestazioni dei tecnici abilitati, che di ricavare un valore di scarto tipo di ripetibilità intermedia che tiene conto della variazione delle condizioni di analisi nel tempo.

Al termine di tale lavoro sono state stese sia la procedura di prova integrativa (PP) sia le procedure operative (PO) e le istruzioni tecniche (IT) per la manutenzione e il controllo di buon funzionamento dell'apparecchiatura.

#### ***4.6 Procedura per l'accreditamento dei laboratori di prova***

Si riporta di seguito, per sommi capi, la procedura formale che un laboratorio di prova deve seguire per ottenere l'accreditamento da parte del SINAL.

##### **4.6.1 Documentazione necessaria e richiesta formale di accreditamento**



Nel sito internet [WWW.SINAL.IT](http://WWW.SINAL.IT) è riportato l'elenco dei documenti SINAL vigenti e della documentazione necessaria all'uso della procedura di accreditamento.

Il SINAL, a tale scopo, resta in attesa di ricevere da parte del laboratorio la richiesta formale di accreditamento.

Il laboratorio, presa visione dei documenti, redige la richiesta formale di accreditamento, e la invia al SINAL.

#### **4.6.2 Esame della documentazione fornita dal laboratorio**

La documentazione inviata dal laboratorio con la richiesta di accreditamento viene esaminata dalla Direzione SINAL e quindi, a valle dell'incarico, dagli ispettori assegnati al laboratorio. Nel caso in cui la documentazione risulti conforme ai requisiti per l'accreditamento, ed il parere degli ispettori sia favorevole all'effettuazione della visita di accreditamento, il SINAL attua quanto previsto al successivo capitolo.

In caso contrario il SINAL comunica al laboratorio le carenze riscontrate sia dalla direzione che dal team degli ispettori e richiede al laboratorio la revisione della documentazione presentata.

Il laboratorio, entro 8 mesi dalla prima valutazione del team, deve essere in grado di fornire documentazione con un livello di conformità alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025 e ai requisiti SINAL, tale da consentire - a giudizio della Direzione - l'esecuzione della visita. In caso contrario, la procedura di accreditamento viene chiusa come descritto al successivo punto 6.3.

#### **4.6.3 Piano di visita**

Il SINAL predispone il piano di visita e lo notifica al laboratorio. Il piano di visita contiene:

- a) la tempistica necessaria per l'esecuzione della visita di valutazione;
- b) l'importo relativo alla visita di valutazione;
- c) la data in cui avverrà la visita;
- d) i nomi degli ispettori incaricati;

- e) il personale del laboratorio che deve essere a disposizione durante la visita;
- f) le eventuali richieste di approntamento o predisposizione di materiali o attività, ai fini dell' esecuzione delle prove previste dal SINAL;
- g) le eventuali richieste di approntamento o predisposizione di materiali o attività, ai fini della esecuzione delle prove previste dal SINAL;

Le prove da effettuare durante la visita di valutazione non vengono comunicate preventivamente al laboratorio, salvo nei casi in cui tale comunicazione sia ritenuta necessaria da parte del SINAL al fine di assicurare la possibilità di completa esecuzione delle stesse.

#### **4.6.4 Visita di valutazione**

##### **4.6.4.1 Esecuzione della visita di valutazione**

La visita di valutazione viene eseguita presso il laboratorio dagli ispettori incaricati coadiuvati da un rappresentante della Direzione SINAL, con le seguenti modalità:

- riunione preliminare degli ispettori al fine di definire gli ultimi dettagli operativi per l'effettuazione della visita;
- riunione iniziale con la presenza del responsabile del laboratorio, del responsabile della qualità e dei loro collaboratori;
- effettuazione della visita di valutazione, con supporto del personale del laboratorio;
- riunione preliminare alla riunione finale, in cui gli ispettori definiscono le risultanze della visita di valutazione;
- riunione finale, come descritto al successivo punto 5.2.

Nel corso della visita di valutazione gli ispettori SINAL verificano la conformità del laboratorio alle prescrizioni della norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025 e ai requisiti SINAL, seguendo lo schema riportato nella lista di riscontro (modulo SINAL PG-0002/06).

Gli ispettori esaminano il sistema di gestione del laboratorio comprensivo delle procedure gestionali e tecniche, l'organizzazione, le responsabilità e la gestione delle interfacce, la gestione ed archiviazione della documentazione della qualità (compresi i rapporti di prova).

Gli ispettori verificano la competenza tecnica del laboratorio facendo eseguire le prove campionate dall'ispettore tecnico e verificando la documentazione tecnica di supporto(es. certificati di taratura della strumentazione, procedure di manutenzione ecc.). Le prove debbono essere eseguite in doppio, al fine di verificare la ripetibilità del laboratorio, salvo diversa comunicazione degli ispettori fornita al laboratorio con l'invio del piano di visita o all'apertura della visita.

Gli eventuali rilievi registrati dagli ispettori vengono riportati nel modulo SINAL PG-0002/07.

Qualora durante l'esecuzione della visita dovessero emergere gravi carenze del laboratorio rispetto alle prescrizioni della norma o dei documenti SINAL, l'ispettore con funzioni di coordinamento, sentiti gli altri ispettori e il Direttore SINAL, può proporre al responsabile del laboratorio l'interruzione della visita. In caso di accettazione il SINAL provvederà a chiudere la procedura di accreditamento.

#### **4.6.5 Riunione finale**

Nella riunione finale, l'ispettore con funzioni di coordinamento, coadiuvato dall'ispettore tecnico per le parti di sua competenza, presenta al responsabile del laboratorio un riassunto delle azioni svolte, gli eventuali rilievi riscontrati dagli ispettori ed un rapporto sintetico sulla visita di valutazione.

I rilievi vengono classificati dagli ispettori in:

a) **Non Conformità:** mancato soddisfacimento dei requisiti specificati nella norma ISO/IEC 17025, nei documenti SINAL, nelle norme / metodi di prova sotto accreditamento, nei documenti prescrittivi emessi dal laboratorio stesso;

b) **Osservazioni:** commenti degli ispettori sulle evidenze oggettive esaminate, finalizzati al miglioramento dei documenti e/o delle modalità operative del laboratorio.

#### **4.6.6 Riserve**

Qualora il responsabile del laboratorio intenda presentare riserve ai rilievi notificati dagli ispettori, queste dovranno essere comunicate al SINAL entro tre giorni lavorativi.

L'accettazione o meno delle riserve formulate dal laboratorio è demandata al Direttore SINAL.

#### **4.6.7 Azioni conseguenti la visita di valutazione**

##### **4.6.7.1 Richiesta azioni correttive.**

Gli eventuali rilievi formulati dagli ispettori durante la visita di valutazione vengono valutati dalla Direzione SINAL. Ove necessario la Direzione SINAL può modificare o riclassificare i rilievi formulati dagli ispettori.

Il SINAL trasmette al laboratorio i rilievi formulati.

Il laboratorio deve mettere in atto le azioni correttive necessarie all'eliminazione delle non conformità riscontrate e delle loro cause, ed effettuare una analisi delle osservazioni.

Il laboratorio notificherà al SINAL, entro 15 giorni:

- le azioni correttive attuate e/o in via di attuazione, con l'indicazione per queste ultime della tempistica di attuazione;
- la propria risposta alle Osservazioni, descrivendo le eventuali azioni previste con la relativa tempistica di attuazione, o riportando le ragioni per cui non intende effettuare alcuna azione.

Le azioni correttive comunicate dal laboratorio saranno valutate dal SINAL e, ove necessario, il SINAL potrà richiedere la modifica di tali azioni o della relativa tempistica di attuazione.

Qualora il laboratorio non abbia inviato azioni correttive accettabili il SINAL provvederà a richiedere una nuova proposta di Azioni Correttive che il laboratorio dovrà evadere con la stessa tempistica di cui sopra.

In ogni caso, qualora il laboratorio non sia in grado di inviare entro 6 mesi dalla data della prima richiesta azioni correttive accettabili, la procedura di accreditamento viene chiusa (se in fase di 1° accreditamento) oppure viene notificata la sospensione dell'uso del Marchio SINAL (in caso di accreditamento già in essere).

#### **4.6.7.2 Valutazione delle risultanze della visita**

Sulla base delle risultanze della valutazione il SINAL intraprende le seguenti azioni:

- a) nel caso di esito positivo, predispone per l'approvazione del Comitato di Accreditamento il Rapporto di Valutazione del laboratorio;
- b) nel caso di numerose e/o rilevanti non conformità riscontrate, notifica al laboratorio l'effettuazione di una visita di valutazione suppletiva.

Il laboratorio dovrà rendersi disponibile ad effettuare la visita di valutazione suppletiva entro un mese dalla data di completamento delle azioni correttive indicata nei moduli PG-0002/07 ed accettata dal SINAL; in caso contrario la procedura di accreditamento viene chiusa.

Nel caso di esito positivo della visita di valutazione suppletiva, la procedura di accreditamento prosegue. In caso contrario la procedura di accreditamento viene chiusa come descritto di seguito.

#### **4.6.7.3 Chiusura della procedura di accreditamento**

La chiusura della procedura di accreditamento viene notificata al laboratorio mediante lettera raccomandata A/R.

Nel caso il laboratorio voglia avviare una nuova procedura di accreditamento, dovrà presentare una nuova richiesta formale di accreditamento.

.

#### **4.6.8 Accredimento**

##### **4.6.8.1 Approvazione e notifica dell'accrreditamento**

A seguito dell'approvazione del Rapporto di Valutazione, viene deliberata la concessione dell'accrreditamento da parte del Comitato di Accredimento.

Il SINAL notifica, quindi, al laboratorio il completamento della procedura di accreditamento inviando:

a) comunicazione contenente:

- il periodo e la durata prevista per la successiva visita di sorveglianza;
- il preventivo di spesa relativo alla successiva visita di sorveglianza;

b) la convenzione di accreditamento (in duplice copia) per la firma;

c) una bozza delle schede delle prove accreditate che saranno emesse successivamente alla firma della convenzione e che il laboratorio dovrà restituire debitamente approvata;

d) richiesta di eventuali informazioni e/o evidenze oggettive di chiusura delle azioni correttive.

##### **4.6.8.2 Stipula della convenzione ed atti annessi**

Il laboratorio stipula con il SINAL apposita convenzione con la quale diventa operativa la sua attività di laboratorio accreditato.

A seguito della stipula:

- viene inviato al laboratorio il certificato di accreditamento e l'elenco delle prove accreditate;
- il laboratorio viene inserito nell'elenco dei laboratori accreditati SINAL. Tale elenco, contenente anche tutte le prove accreditate per ciascun laboratorio, è pubblicato integralmente sul sito internet [www.sinal.it](http://www.sinal.it); notizia dei nuovi accreditamenti e dei rinnovi dell'accREDITAMENTO viene inoltre data tramite l'organo ufficiale di stampa Unificazione & Certificazione.

## **5 Materiali e metodi**

La determinazione del Benzo[a]Pirene è stata effettuata sulla base del metodo di prova riportato all'All.VII del D.M.25/11/1994.

Il laboratorio applica tale metodo con le integrazioni riportate nella Procedura di Prova integrativa PP- C61.029 (in allegato); per quanto riguarda la parte relativa al campionamento, il capitolo "Campionamento" del metodo normato è integrato dalla Istruzione Tecnica IT LAB 61-004 (in allegato)

### **5.1 Apparecchiature e materiali**

- Campionatore ad alto volume operante ad una portata intorno a 76 m<sup>3</sup>/ora: il filtro viene alloggiato nell'apposita camera di prelievo, in modo tale da essere protetto dalla luce solare diretta e dalla pioggia.
- Filtri in fibra di vetro privi di leganti organici, preferenzialmente 20 x 25 cm

- Palloni di vetro scuro (o rivestiti con carta di alluminio) con collo smerigliato da 100 ml e 250 ml
- Flaconcini (Vials) per GC-MS in vetro scuro con capacità approssimativa di 2 ml e tappo a vite munito di setto perforabile teflonato
- Lavatrice ad ultrasuoni tipo AP 61-0167
- Evaporatore rotante tipo AP 61-0126, collegato ad una pompa da vuoto e ad un criostato, con controllo della temperatura del bagno riscaldante
- Camera di eluizione dotata di pompa a vuoto
- Colonnine di estrazione SPE in gel di silice (40µm diametro particelle; 60 µm diametro dei pori; 1gr di gel di silice; capacità di riempimento della colonnina 6 ml
- Generatore di Idrogeno
- Gascromatografo con iniettore split/splittless e rivelatore Spettrometro di massa Quadrupolo con sorgente inerte
- Colonna capillare in silice fusa Agilent HP-5MS con fase stazionaria “5% fenilmetilpolisilossano”, lunghezza 30 m, diametro interno 0,25 mm e spessore 0,25 micron o equivalente
- Sistema elettronico per l'acquisizione e l'elaborazione dei dati (integratore o computer con idoneo programma MSD Chem Station tipo D 01.00 Build 75 o versioni successive);
- Siringa da 10 microlitri per l'introduzione dei campioni.
- Idrogeno purificato mediante trappola per O<sub>2</sub> e umidità
- Solventi: Isottano, per la ripresa dell'estratto concentrato e la preparazione delle soluzioni di riferimento, n-Esano e Diclorometano/n-Esano con rapporto 1:6 per la purificazione e Diclorometano, come solvente di estrazione: tutti a purezza «per HPLC» o equivalente.
- Illuminazione del laboratorio: i campioni dei filtri esposti, le soluzioni di riferimento sono manipolati e conservati avendo cura di non esporli alla luce diretta del sole.
- Congelatore ( $\leq -20^{\circ}\text{C}$ ).



## **5.2 Prelievo e trattamento dei campioni**

Il campionamento, effettuato come previsto nel DM 25/11/1994 allegato VII al capitolo “Campionamento”, integrato dalla PP e dalla IT, è realizzato mediante campionatori ad alto volume PM10, dotati di un dispositivo che consente la raccolta su filtro solo del particolato avente diametro inferiore a 10 micron, in grado di filtrare circa 70 m<sup>3</sup>/ora di aria ambiente.

Tali campionatori sono del tipo VFC (Volume Flow Controller), dotati cioè di un dispositivo di controllo della velocità di flusso, che garantisce la costanza della portata realizzando le condizioni di flusso critico nella sezione ristretta di un tubo di Venturi.

Sono impiegati campionatori TISCH, mod. TE-5170V-BL, equipaggiati con registratore di flusso, e portafiltri in alluminio.

Vengono utilizzati filtri in fibra di vetro di dimensioni 20.3x25.4cm.

Il laboratorio accetta campioni di polveri sospese ottenuti mediante prelievi di 24 ore $\pm$ 20%.

Il trasporto dei filtri dal campionatore al laboratorio avviene a temperatura refrigerata, mentre la conservazione avviene in congelatore a temperature inferiori o uguali a -20° C.

I filtri vengono contrassegnati con numero progressivo associato alla stazione di campionamento ed al mese (Es. 1 Giugno Via della Pace).

## **5.3 Analisi**

### *-Principio del metodo*

Il materiale raccolto viene sottoposto ad estrazione con diclorometano per gas-cromatografia mediante bagno ad ultrasuoni. L'estratto viene successivamente purificato mediante colonnine cromatografiche SPE di gel di silice. L'identificazione ed il dosaggio del Benzo[a]pirene vengono effettuati mediante gascromatografia con colonna capillare e rivelatore a

selezione di massa quadrupolare (GC-MSD/Q), impiegando una soluzione di riferimento esterno di processo di Benzo[a]pirene deuterato e una soluzione di riferimento interno gascromatografico di Crisene deuterato.

*-Trattamento dei campioni*

Il laboratorio sottopone ad analisi, previa quartatura, solo una metà del filtro, mentre l'altra viene, conservata in congelatore ( $\leq 20^{\circ}\text{C}$ ) come aliquota di riserva o analizzata al fine di acquisire risultati analitici destinati alla carta di controllo (R-chart).

Le porzioni di filtro tagliato in quadrati di ca. 3 x 3 cm vengono poste in una beuta ambrata da 250 ml.

Vengono aggiunti di una quantità nota di Benzo(a)pirene deuterato, con funzione di tracciante di processo e successivamente circa 80 ml di diclorometano fino a ricoprire completamente le porzioni di filtro.

La beuta viene chiusa superiormente con foglio d'alluminio e posta in vasca ad ultrasuoni, attivando il generatore di ultrasuoni per 15 min.

Dopo il trattamento, la soluzione viene trasferita in un pallone scuro per evaporatore rotante da 250 ml, mantenuto tappato durante le fasi di estrazione.

L'estrazione con ultrasuoni ed il trasferimento della soluzione nel pallone vengono ripetute altre due volte aggiungendo, ogni volta, circa 50 ml di diclorometano.

L'estratto in diclorometano viene concentrato in evaporatore rotante fino a piccolo volume, sotto vuoto (mediante pompa a membrana accoppiata al criostato) e mantenendo la temperatura del bagno sotto i  $40\pm 2^{\circ}\text{C}$ .

Si riprende l'estratto concentrato con 1ml di diclorometano.

La purificazione viene eseguita con la tecnica di estrazione in fase solida (SPE) mediante colonnine certificate di gel di silice da 1g, usando una opportuna camera di eluizione.

La colonnina di purificazione viene attivata con 3 ml di n-esano scartando l'eluato.

Successivamente si pone dentro la camera un pallone ambrato da 100 ml per la raccolta dell'eluato del campione purificato.

Il materiale adsorbente non deve andare a secco durante l'eluizione, secondo le indicazioni del fornitore, ed è pertanto necessario lasciare sempre un minimo di battente sopra la fase solida.

Si trasferisce in colonna il campione concentrato e si fa opportunamente adsorbire dal gel di silice fino a lasciare il battente di liquido; si lava il pallone da 250ml con 10 ml di eluente formato da una miscela 1:6 di Diclorometano/n-Esano e si trasferisce quantitativamente nella colonnina. Si crea il vuoto e si fa eluire facendo sempre attenzione di non lasciar andare a secco la colonnina.

L'eluato viene portato a secco con evaporatore rotante a temperatura del bagno di  $30^{\circ}\text{C} \pm 2$  e quindi ricostituito con 1 ml di Crisene D12-Lavoro a concentrazione 1 mg/l in vial ambrata da 2 ml per gascromatografia.

Il campione viene conservato in congelatore  $\leq 20^{\circ}\text{C}$  in attesa dell'analisi che deve essere effettuata entro un mese.

#### *- Analisi GC-MS*

Il sistema GC-MS è una tecnica che combina il vantaggio della separazione di miscele della gas-cromatografia con le capacità di riconoscimento e quantificazione della spettroscopia di massa. Con questa tecnica, in corrispondenza di ogni segnale cromatografico si ha uno spettro di massa.

La gas-cromatografia, come tutte le cromatografie, si basa sulla diversa ripartizione di diverse sostanze tra una fase stazionaria ed una fase mobile, in funzione dell'affinità di ogni sostanza con la fase mobile, costituita da un gas inerte.

Con questa tecnica è possibile analizzare campioni gassosi, liquidi o solidi.

I meccanismi di separazione che si sfruttano in GC sono sostanzialmente due:

- Adsorbimento: la fase stazionaria è un solido sulla cui superficie si trovano dei siti attivi in grado di stabilire una serie di legami secondari con le diverse molecole della miscela da risolvere, per cui si parla di cromatografia gas-solido.

- Ripartizione: se la fase stazionaria è liquida si verifica una vera e propria solubilizzazione delle sostanze nella fase stazionaria che si ripartiscono tra le fasi immiscibili. Si parla di cromatografia gas-liquido.

La fase stazionaria è generalmente costituita da un liquido non volatile, supportato su una polvere che riempie uniformemente una colonna oppure come film con uno spessore di qualche micrometro, sulla parete interna di una colonna di lunghezza superiore ai 10 metri e di diametro inferiore al millimetro.

La fase mobile è un gas, detto anche gas di trasporto o gas carrier.

Il campione posto in testa alla colonna e sottoposto al flusso costante del gas di trasporto, viene separato nelle sue componenti in funzione di quanto queste siano affini alla fase stazionaria ed in funzione della temperatura della colonna.

Le molecole fluiscono in coda alla colonna con tempi diversi e ciò permette allo spettrometro di massa di analizzarle separatamente.

Il principio su cui si basa la spettrometria di massa è la possibilità di separare una miscela di ioni in funzione del loro rapporto massa/carica tramite campi magnetici stabili o oscillanti. Tale miscela è ottenuta ionizzando le molecole del campione, principalmente facendo loro attraversare un fascio di elettroni ad energia nota.

Le molecole così ionizzate sono instabili e si frammentano in ioni più leggeri secondo schemi tipici in funzione della loro struttura chimica.

Il diagramma che riporta l'abbondanza di ogni ione, in funzione del rapporto massa/carica è il cosiddetto spettro di massa, tipico di ogni composto in quanto direttamente correlato alla sua struttura chimica ed alle condizioni di ionizzazione cui è stato sottoposto.

La GC-MS è attualmente la tecnica più comunemente utilizzata per l'analisi degli inquinanti organici volatili in campioni ambientali. Ciò è dovuto principalmente al fatto che i costi sono diminuiti significativamente ed allo stesso tempo è migliorata l'affidabilità.

#### *-descrizione dello strumento utilizzato*

Le analisi tramite GC-MS , sono effettuate con un gascromatografo Agilent

Technologies 6890 N AP61-0235 equipaggiato con una colonna Agilent HP 5 MS 30 m \* 0,25 mm \* 0.25 µm, utilizzando come gas di trasporto H<sub>2</sub> prodotto da un generatore PACKARD 9200 AP 61-0257.

Lo strumento è dotato di una torretta per autocampionatore 7683 Series Injector CC 61-0077 e di un piatto per autocampionatore 7683 CC 61-0076.

Il rivelatore (spettrometro di massa) è un quadrupolo CC 61-0075.

#### *-taratura dello strumento*

La taratura dello strumento GC-MS avviene mediante l' utilizzo di una soluzione certificata di BaP che attraverso opportune diluizioni consente di ottenere delle soluzioni di riferimento di taratura (SDR) a diverse concentrazioni. Avendo evidenziato uno scostamento dalla linearità in dipendenza dai livelli di concentrazione nel campo di applicabilità del metodo, il laboratorio copre l'intervallo di misura con due rette di taratura, preparando ed iniettando quattro soluzioni di riferimento per l'intervallo 0,025 mg/l - 0,2 mg/l (curva di taratura basse concentrazioni) e quattro soluzioni di riferimento per l'intervallo 0,2 mg/l - 5 mg/l (curva di taratura alte concentrazioni) così come indicato nella Tabella 3.

**Tabella 7: Soluzioni di riferimento di taratura BAP**

Tabella 7. Soluzioni di riferimento di taratura BAP				
MRC IPAMIX fiala da 1 ml 1000 µg/ml		1 <sup>a</sup> diluizione 1:10	IPAMIX 100 µg/ml	
MRC BAP D <sup>12</sup> fiala da 1 ml 1000 µg/ml		1 <sup>a</sup> diluizione 1:10	BAP-D <sup>12</sup> - DILUITA 100 µg/ml	
<p>➤ diluire 1:1 la soluzione <b>IPAMIX DILUITA</b> con la soluzione <b>BAP -D<sup>12</sup>-DILUITA</b>: si ottiene una soluzione 50 mg/l di <b>IPAMIX-BAP D<sup>12</sup></b></p> <p>➤ diluire 1:20 la soluzione <b>IPAMIX DILUITA</b> con la soluzione <b>BAP -D<sup>12</sup>-DILUITA</b>: si ottiene una soluzione 5 mg/l di <b>IPAMIX-BAP D<sup>12</sup></b></p>				
Preparare le soluzioni di riferimento di taratura come sotto riportato in matracci di classe A portando a volume finale con isotano e mescolando accuratamente.				
CURVA DI TARATURA ALTE CONCENTRAZIONI				
SdR	CONC. FINALE (mg/l)	VOLUME da PRELEVARE (ml)	VOLUME. <b>CRI-D<sup>12</sup>-INTERMEDIA</b> (ml)	VOL. FINALE (ml)
1	<b>5</b>	1 ml dalla <b>50 mg/l</b>	1	10

2	<b>2</b>	1 ml dalla <b>50 mg/l</b>	2,5	25
3	<b>1</b>	1 ml dalla <b>50 mg/l</b>	5	50
4	<b>0,5</b>	1 ml dalla <b>5 mg/l</b>	1	10
CURVA DI TARATURA BASSE CONCENTRAZIONI				
SdR	CONC. FINALE (mg/l)	VOLUME da PRELEVARE (ml)	VOLUME. <b>CRI-D<sup>12</sup>-INTERMEDIA</b> (ml)	VOL. FINALE (ml)
1	<b>0,2*</b>	1 ml dalla <b>5 mg/l</b>	2,5	25
2	<b>0,1</b>	1 ml dalla <b>5 mg/l</b>	5	50
3	<b>0,05</b>	1 ml dalla <b>5 mg/l</b>	10	100
4	<b>0,025</b>	0,5 ml dalla <b>5 mg/l</b>	10	100

\* la soluzione a concentrazione 0,2 mg/l viene impiegata per coprire l'intero campo di misura mediante elaborazione in ambedue le curve di calibrazione. La soluzione a concentrazione 1 mg/l corrisponde, nelle condizioni operative del laboratorio, a una concentrazione di Benzo(a)pirene di 1 ng/m<sup>3</sup>, presente in un ipotetico campione reale, simulando un campionamento di polveri areodisperse ad una portata di 1,28 m<sup>3</sup>/min per 24 ore e sottoponendo ad analisi una metà del filtro esposto con la ripresa del estratto concentrato e purificato con un millilitro di soluzione di riferimento interno gascromatografico.

#### *- Analisi GC-MS dei campioni di routine*

Subito prima dell'analisi, il campione viene riportato a temperatura ambiente.

L' iniezione di 1.0 µl di campione avviene in modalità splitless. La temperatura del forno è determinata dalla sequenza: 5 min a 80°C, programmata fino a 220°C a 10°C/min, poi programmata fino a 250°C a 5°C/min, programmata fino a 280°C a 5°C/min, isoterma finale a 280°C per il tempo necessario all'uscita degli ultimi picchi.

L'individuazione del picco di interesse viene effettuata mediante confronto dei tempi di ritenzione con quelli della soluzione di riferimento di taratura (iniettata nello stesso giorno e nelle stesse condizioni operative) così come descritto in seguito.

Ad ogni sessione analitica viene eseguito il controllo del tempo di ritenzione (Tr) che deve essere compreso nell'intervallo  $Tr_{BaP} \pm 0,5$  minuti, riportando, per ogni determinazione analitica, il valore minimo e il valore massimo, nel Mod. Lab.

61.007

L'identificazione dei picchi in GC-MS è sempre confermata in fase di prima applicazione del metodo mediante gascromatografia con rivelatore MSDQ con relativa analisi quantitativa in modalità operativa SIM (Selected Ion Monitoring).

Di norma la conferma della presenza del Benzo[a]Pirene viene eseguita mediante acquisizione del rapporto relativo tra il picco dello ione "Target" e il picco dello ione "Qualificatore" secondo i riferimenti bibliografici (NIST, NBS, WILEY).

Per l'identificazione certa del composto tale rapporto si deve attestare intorno al valore di 24, con una percentuale di incertezza relativa di 20%.

In ogni caso la corretta attribuzione del picco relativo al Benzo[a]Pirene può essere verificata, se necessario, con aggiunta nota dell'analita al campione, verificando che ci sia un aumento dell'area del picco gascromatografico relativo.

#### *-quantificazione*

Ad ogni sessione analitica si effettuano due curve di taratura.

Qualora la concentrazione rilevata sia superiore a 5 mg/l (massimo valore della curva di taratura alta), occorre diluire opportunamente il campione e ripetere l'analisi.

Il laboratorio, per ogni sessione analitica, riporta nel Mod.Lab. 61.007 il valore minimo e il valore massimo della risposta relativa (Relative Response) riscontrata nelle determinazioni effettuate.

L'analisi quantitativa viene eseguita mediante metodo dello standard interno, impiegando come riferimento Crisene D<sup>12</sup> sulla base delle due curve di taratura (bassa concentrazione e alta concentrazione).

Nel metodo dello standard interno la quantità di soluto in un campione è determinata comparando la sua area all'area di una quantità nota di uno standard aggiunto al campione e analizzato con esso.

Lo standard interno è un elemento o composto assente dal campione, ma che si comporta nello stesso modo dell' analita: ciò permette di rendere conto di variazioni durante l' analisi, quali la quantità di campione iniettato o la perdita durante l' intero processo (estrazione, concentrazione ecc.) o di campioni caratterizzati da una matrice complessa.

La caratteristica fondamentale richiesta per tale metodo è la costanza del rapporto tra standard e analita.

Lo strumento calcola automaticamente il dato in concentrazione sulla base del rapporto tra il segnale del Benzo[a]Pirene e quello del riferimento gascromatografico interno (Crisene D<sup>12</sup> ).

#### *-calcolo dei risultati*

L' integrazione dei picchi e il calcolo della concentrazione in mg/l di Benzo(a)pirene in un campione, dopo aver elaborato le curve di taratura vengono ottenuti automaticamente.

La conversione in ng/ m<sup>3</sup>, che tiene conto del volume di aria aspirata durante il campionamento (m<sup>3</sup>), viene effettuata mediante la formula seguente:

$$2 * (ng/L * ml \text{ ripresa campione } (1) / 1000) / mc \text{ aspirati}$$

Si esprime il risultato con due cifre decimali.

#### *-elaborazione dei risultati*

I risultati relativi ai campionamenti giornalieri sono utilizzati nell' elaborazione del dato di media mobile annuale ai fini del confronto con l' obiettivo di qualità fissato dal DM 25/11/94, All. VII.



## 6 Quantificazione dell' incertezza del metodo

### 6.1 Introduzione

Il laboratorio, sulla base di quanto richiesto dalle procedure gestionali interne, e, ai fini dell'accreditamento SINAL, ha effettuato uno studio dei principali parametri di validazione ed una stima dell'incertezza di misura del metodo in oggetto nel campo di misura considerato.

### 6.2 Studio dei parametri di qualità del metodo: precisione, esattezza come efficienza di recupero, limite di rilevabilità, ripetibilità

Nella tabella seguente si sintetizzano le prove di controllo di qualità effettuate dal laboratorio nella fase di validazione del metodo:

Tabella 8: prove di controllo di qualità.

Obiettivo della prova	Campioni indipendenti esaminati	ESECUZIONE
BIANCO REAGENTI	6 Filtri bianchi (non esposti) sottoposti all'intero processo analitico	APPLICAZIONE DEL METODO NELLE CONDIZIONI DI ROUTINE
LIMITE DI RILEVABILITÀ INCERTEZZA DELLA TARATURA	Soluzioni di riferimento CURVE DI TARATURA	ELABORAZIONE E DI DATI PRECEDENTI ESECUZIONE DI 1 PROVA CON 3 LETTURE CONSECUTIVE

RIPETIBILITÀ A'EFFICIE NZA DI RECUPERO	18 Filtri contaminati	100 µl di SdR 10 mg/l	1 ng/m <sup>3</sup>	APPLICAZIONE DEL METODO NELLE CONDIZIONI DI ROUTINE
	6 Filtri contaminati	100 µl di SdR 1 mg/l	0,1 ng/m <sup>3</sup>	
	6 Filtri contaminati	100 µl di SdR 5 mg/l	0,5 ng/m <sup>3</sup>	
	6 Filtri contaminati	100 µl di SdR 50 mg/l	5 ng/m <sup>3</sup>	

Ad ogni modifica della procedura del trattamento dei campioni , come controllo regolare, saranno eseguite 10 prove di ripetibilità e di efficienza di recupero solo per il livello di concentrazione pari a 1 ng/m<sup>3</sup>

### **6.2.1 Bianco reagenti**

Il controllo del bianco reagenti viene eseguito ad ogni sessione analitica, con registrazione del segnale identificabile come Benzo(a)Pirene nel Mod. Lab. 61.007

### **6.2.2 Efficienza di recupero e ripetibilità**

In fase di validazione del metodo sono state effettuate prove di ripetibilità a diverse concentrazioni di Benzo[a]Pirene, analizzando, secondo le indicazioni del metodo normato, campioni indipendenti per ogni livello di concentrazione, ottenuti mediante contaminazione di una metà di filtri bianchi con aliquote di soluzione di riferimento, riportando il dato finale a ng/m<sup>3</sup>, simulando campioni ipotetici ottenuti mediante aspirazione delle polveri areodisperse per 24 ore a 1,28 m<sup>3</sup>/min.

Le analisi gascromatografiche sono state condotte con prove indipendenti sottoponendo i filtri arricchiti di Benzo[a]Pirene all'intero processo analitico.

I dati sono stati elaborati mediante modulo ARPAT n° 30, al fine di stimare lo scarto tipo, il limite di ripetibilità e il CV % come riportato nella tabella seguente:

Tabella 9: Risultati delle prove di validazione del metodo.

Valore nominale ng/m <sup>3</sup>	N° prove	Xm ng/m <sup>3</sup>	Scarto tipo s <sub>r</sub>	CV ottenuto (%)	Limite di ripetibilità	Recupero * (%)
0.1	6	0.093	0.011	12.47	0.04	93
0.5	6	0.47	0.061	13.34	0.23	94
1.0	17	1.01	0.088	8.76	0.27	101
5.0	6	4.50	0.411	9.14	1.49	90

\* Il recupero è stato calcolato considerando la concentrazione trovata ed il valore nominale della soluzione.

L'efficienza del recupero e il CV% sono coerenti con i valori di consenso indicati nel metodo di riferimento (Recupero%  $\geq$  60% e CV%  $\leq$  20).

Mettendo in correlazione il valore dello scarto tipo di ripetibilità con la concentrazione nel Mod. 45 ARPAT, mediante elaborazione dei dati, si è dimostrata l'esistenza per gli elementi considerati di una relazione di tipo lineare tra le due variabili.

Utilizzando i grafici di correlazione livello di concentrazione/scarto tipo di ripetibilità è possibile esprimere il valore della precisione del metodo ad ogni livello di concentrazione compreso nel campo di misura.

Analogo procedimento è stato ottenuto per il limite di ripetibilità.

Le prove di arricchimento di filtri non esposti con il livello di 1 mg/l, corrispondente nelle condizioni operative del laboratorio ad 1 ng/m<sup>3</sup> (valore limite di legge delle polveri sospese in area urbana), vengono ripetute per ogni cambiamento di tipo o lotto di un qualunque materiale.

### **6.2.3 Limite di rivelabilità**

Le prove eseguite su filtro bianco non esposto hanno dato luogo a gascromatogrammi senza picchi e pertanto non è stato possibile elaborare le

prove di lettura del bianco con il metodo IUPAC, per cui, mediante Mod.39 ARPAT è stata studiata la curva di taratura a bassa concentrazione, ottenendo come limite della curva di regressione un valore di limite di rivelabilità di  $0,03 \text{ ng/m}^3$  e di determinazione di  $0,07 \text{ ng/m}^3$ .

Il laboratorio assume come limite di rivelabilità strumentale il secondo punto della curva di taratura bassa corrispondente a  $0,05 \text{ mg/l}$  equivalenti al valore di  $0,05 \text{ ng/m}^3$  nelle condizioni operative applicate.

Il limite di rilevabilità strumentale ottenuto dalla curva di taratura ad alte concentrazioni è di  $0,37 \text{ ng/m}^3$ .

#### **6.2.4 Ripetibilità**

Come già indicato nel paragrafo “Efficienza di recupero e ripetibilità” il laboratorio ha acquisito con prove sperimentali indipendenti il dato di ripetibilità stretta e il limite di ripetibilità.

Mettendo in correlazione il valore dello scarto tipo di ripetibilità e del limite di ripetibilità con i livelli di concentrazione esaminati nel mod.45 ARPAT, mediante elaborazione dei dati, si è dimostrata l'esistenza di una relazione di tipo lineare tra le due variabili, accettando le rette di regressione con un coefficiente di correlazione  $> 0.900$  (USEPA).

Tabella 10

<b>Parametro</b>	<b>Campo di misura</b>	<b><math>R^2</math></b>	<b>Scarto tipo di ripetibilità <math>s_r</math> /Livello di concentrazione</b>
Benzo(a)pirene	$0,025 \text{ ng/m}^3$ - $5 \text{ ng/m}^3$	0.997	$s_r=0,089x+0.007$

Utilizzando il grafico di correlazione livelli di concentrazione/scarto tipo di ripetibilità è possibile esprimere il valore della precisione del metodo ad ogni livello di concentrazione compreso nel campo di misura.

La stessa elaborazione è stata eseguita per i livelli di concentrazione contro il limite di ripetibilità.

Tabella 11

<b>Parametro</b>	<b>Campo di misura</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Limite di ripetibilità r /Livello di concentrazione</b>
Benzo(a)pirene	0,025 ng/m <sup>3</sup> -5 ng/m <sup>3</sup>	0.993	$r = 0,326x + 0.012$

La differenza tra due dati ottenuti mediante analisi indipendenti del medesimo campione deve rientrare nel limite di ripetibilità.

Se le due prove non rientrano in tale limite è necessario annullare il campione, in quanto il laboratorio generalmente analizza una metà del filtro e quindi si ottengono solo due aliquote e non è possibile replicare la prova.

Il laboratorio ha confrontato la sua ripetibilità stretta gestita su prove sperimentali di estrazioni separate con quella desumibile dallo scarto tipo della relazione di Horwitz mediante impiego del foglio di calcolo Mod.33 ARPAT e cioè assumendo che il rapporto tra scarto tipo di ripetibilità e scarto tipo di riproducibilità di Horwitz sia pari a 0,66 (come indicato nella Direttiva 401/2006/CE) ed inoltre considerando che lo stesso Horwitz valuta che lo scarto tipo ricavabile dalla sua relazione possa oscillare tra 0,5 e 2 volte il suo valore (Horwitz W. et al., 1998; M.Thompson et al., 1995)

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella seguente:

Tabella12

<b>Livello di concentrazione (ng/m3)</b>	<b>Media ottenuta dal laboratorio (ng/m3)</b>	<b>s<sub>r</sub> Horwitz</b>	<b>S<sub>r</sub> Laboratorio</b>	<b>Min (1/2 S<sub>r</sub> Horwitz)</b>	<b>Max (2 S<sub>s</sub> Horwitz)</b>
0,1 (filtro arricchito)	0,09	0,014	0,011	0,007	0,028
0,5 (filtro arricchito)	0,47	0,055	0,061	0,027	0,110
1 (filtro arricchito)	1,01	0,106	0,088	0,053	0,212
5 (filtro arricchito)	4,50	0,379	0,411	0,189	0,758

Lo studio dimostra che i risultati sperimentali ottenuti sono coerenti con i valori di  $S_r$  Horwitz

### **6.3 Stima dell' incertezza di misura**

Per stimare l'incertezza associata al valore analitico, utilizzando l'approccio empirico, si fa uso della seguente formula:

$$u_{composta} = \sqrt{u_{campionamento}^2 + u_{analitica}^2}$$

#### **6.3.1 Incertezza associata al campionamento ( $u_{campionamento}$ )**

In considerazione della finalità del monitoraggio, e delle modalità del campionamento, che si propone di determinare la concentrazione di Benzo[a]Pirene aerodisperso in una postazione rigorosamente fissa, è escluso il contributo all'incertezza dovuto alla varianza tra i punti di prelievo possibili. Escludendo tale contributo l'incertezza considerata è stata quella associata alla portata operativa dello strumento di campionamento.

Si assume inoltre trascurabile l'incertezza ( $<\pm 0,5\text{min}$ ), relativa al tempo di prelievo per un campionamento di 24 ore (1440,00 min).

Considerato che nel nostro caso, come previsto nel manuale, la portata operativa del campionatore viene ricavata mediante apposite tavole fornite dal costruttore, in funzione dei valori di Pressione e Temperatura ambiente e Pressione differenziale attraverso il filtro, possiamo considerare l'incertezza di campionamento, relativa al valore di portata operativa utilizzato nel calcolo della concentrazione, quella descritta dalla seguente espressione:

$$u_{campionamento} = \sqrt{u_{patm}^2 + u_{pfiltro}^2 + u_{tamb}^2 + u_{taratura}^2 + u_{operativa}^2}$$

nella quale l'incertezza relativa di misura è stata stimata sommando quadraticamente il contributo dell'incertezza relativa nella determinazione della Pressione atmosferica, della Pressione differenziale sul filtro, della Temperatura ambiente, dell'incertezza relativa dovuta alla taratura dello strumento e al contributo dovuto alla variabilità delle condizioni sperimentali (operatore, carico del filtro, condizioni meteorologiche).

I singoli contributi sono stati così stimati:

***Incertezza dovuta alla misura della Pressione Atmosferica ( $u_{\text{patm}}$ )***

Il valore di Pressione atmosferica utilizzato è quello rilevato nella stazione meteorologica LAMMA-CoMMA-Med di Piombino (vedi IT LAB.61.004).

In seguito alle specifiche fornite dal LAMMA la precisione dello strumento risulta  $\pm 0,1$  Hpa, ovvero 0,1 mbar, che, per un valore di 1013 mbar risulta pari a **0,0001**.

***Incertezza dovuta alla misura della Pressione Differenziale attraverso il filtro ( $u_{\text{pfiltro}}$ )***

La pressione differenziale attraverso il filtro viene determinata mediante una misura diretta con manometro differenziale ad "U" graduato con risoluzione minima di 0,1 pollici d'acqua. Misure effettuate in condizioni di ripetibilità stretta hanno mostrato una variabilità massima di 0,2 pollici di acqua; tale variazione, inserita nel calcolo della portata è risultata del tutto ininfluenza.

***Incertezza dovuta alla misura della Temperatura Ambiente ( $u_{\text{Tamb}}$ )***

Il valore della Temperatura ambiente utilizzato è quello rilevato nella stazione meteorologica LAMMA-CoMMA-Med di Piombino (vedi IT LAB.61.004). In seguito alle specifiche fornite dal LAMMA la precisione dello strumento risulta  $\pm 0,1$  °C, ovvero, per un valore di 25 °C risulta pari a **0,004**.

***Incertezza dovuta alla Taratura ( $u_{\text{Taratura}}$ )***

Il laboratorio ha acquisito valori di portata del campionatore in diverse condizioni di perdita di carico, mediante simulazione con dispositivo di taratura a orifizio variabile, opportunamente regolato, ottenendo una relazione lineare che lega il valore di pressione differenziale alla portata.

Il valore massimo dell'incertezza di taratura, tra i livelli indagati di tale curva di taratura, come risulta dal modulo n.39 ARPAT, foglio di calcolo "Predizione", è pari a 0,02 m<sup>3</sup>/minuto, ovvero, per un valore di portata operativa media di 1,28 m<sup>3</sup>/minuto, uguale a **0,015**.

***Incetenza operativa ( $u_{\text{operativa}}$ )***

Il valore dell'incetenza casuale è dovuto alla variabilità del valore di portata nelle diverse condizioni sperimentali nelle quali viene prelevato il campione (operatore, carico del filtro, condizioni meteorologiche). A tale scopo sono state effettuate misure, ripetute per vari giorni di campionamento, di portata media (filtro vuoto e filtro pieno). L'elaborazione statistica di tali dati ha restituito un valore di scarto tipo pari a 0,01 m<sup>3</sup>/minuto, ovvero, per un valore di portata operativa di 1,28 m<sup>3</sup>/minuto, pari a **0,008**.

Considerati tutti i contributi sopra discussi e sostituendo nella relazione iniziale, si ottiene il seguente valore di incetenza relativa di campionamento:

$$u_{\text{campionamento}} = 0,0175$$

Tale incetenza relativa corrisponde ad un errore sulla portata di lavoro in condizioni standard di 1,28 m<sup>3</sup>/minuto pari a **0,02 m<sup>3</sup>/minuto**.

$$u_{\text{campionamento}} = 0,0175 \times 1,28 \text{ m}^3 / \text{min} = 0,022 \text{ m}^3 / \text{min}$$



### 6.3.2 Incertezza analitica ( $u_{analitica}$ )

L'incertezza analitica è stata stimata sommando quadraticamente il contributo della ripetibilità stretta con quella dell'incertezza di taratura che si ricava dal modulo ARPAT n.39 e l'incertezza del recupero medio:

$$u_{composta} = \sqrt{s_r^2 + u_{tar}^2 + u_{Rec medio}^2}$$

Considerando i dati di recupero (%) illustrati nella tabella 6, il recupero medio relativo alle 35 prove totali effettuate è del 94,5%, con uno scarto tipo del 4,65%.

L'incertezza del recupero è stata calcolata come scarto tipo della media

$$u_{Rec medio} = \frac{0,046}{\sqrt{35}} = 0,008$$

Considerati i dati di recupero ottenuti mediante il controllo con la soluzione di riferimento esterno di processo (BAP D12) durante il procedimento analitico di campioni reali, si ottiene il seguente valore di incertezza di recupero:

$$u_{Rec medio} = \frac{0,126}{\sqrt{25}} = 0,025$$

Dato che il laboratorio dispone di due curve di taratura che garantiscono la linearità nel campo di misura tra 0,025 mg/l e 0,2 mg/l corrispondenti ai medesimi valori in ng/m<sup>3</sup> (curva bassa) e tra 0,2 mg/l e 5 mg/l corrispondenti ai medesimi valori in ng/m<sup>3</sup> (curva alta), sono state acquisite le incertezze di taratura per ambedue le curve di taratura riscontrando in particolare una  $u_{tar}$  compresa fra 0,005-0,007 mg/l per l'intervallo delle concentrazioni più basse e 0,07-0,09 mg/L per l'intervallo delle concentrazioni più alte.

Dato che l'incertezza di taratura in ambedue i casi rimane abbastanza costante su tutto l'intervallo della curva si è assunto quanto segue:

$$u_{taratura \text{ curva bassa}} = \text{incertezza di taratura stimata a } 0,01 \text{ ng/m}^3$$

$$u_{taratura \text{ curva alta}} = \text{incertezza di taratura stimata a } 0,1 \text{ ng/m}^3$$

Tabella 13: Calcolo dell'incertezza analitica con curva bassa concentrazione

Conc. ng/m <sup>3</sup>	prove	s <sub>r</sub>	s <sub>r</sub> <sup>2</sup>	u <sub>tar</sub>	u <sub>tar</sub> <sup>2</sup>	u (Rec medio)	u (Rec medio) <sup>2</sup>	s <sub>r</sub> <sup>2</sup> + u <sub>tar</sub> <sup>2</sup> + u <sub>Rec</sub> <sup>2</sup> medio	u <sub>a</sub>
0,093	6	0,011	0,0001	0,01	0,0001	0,025	0,0006	0,0008	0,028
0,47	6	0,061	0,0038	0,01	0,0001	0,025	0,0006	0,0045	0,067

**Tabella 14:** Calcolo dell'incertezza analitica con curva alta concentrazione

Conc. ng/m <sup>3</sup>	prove	s <sub>r</sub>	s <sub>r</sub> <sup>2</sup>	u <sub>tar</sub>	u <sub>tar</sub> <sup>2</sup>	u (Rec medio)	u (Rec medio) <sup>2</sup>	s <sub>r</sub> <sup>2</sup> + u <sub>tar</sub> <sup>2</sup> + u <sub>Rec</sub> <sup>2</sup> medio	u <sub>a</sub>
1,01	17	0,088	0,0081	0,1	0,001	0,025	0,0006	0,0097	0,098
4,5	6	0,411	0,1681	0,1	0,001	0,025	0,0006	0,1692	0,412

### 6.2.3 Incertezza composta

E' possibile calcolare l'incertezza composta per i livelli di concentrazione studiati, sommando quadraticamente le varianze relative dovute alla parte analitica e al campionamento ( $u_{a,rel}^2$ ,  $u_{camp,rel}^2$ ), come riportato nelle tabelle seguenti; nel calcolo risulta evidente che il contributo dovuto alla incertezza di campionamento è pressochè trascurabile.

**Tabella 15:** Calcolo dell'incertezza composta con curva bassa concentrazione

Conc. ng/m <sup>3</sup>	u <sub>a,rel</sub>	u <sub>a,rel</sub> <sup>2</sup>	u <sub>camp,rel</sub>	u <sub>camp,rel</sub> <sup>2</sup>	u <sub>a,rel</sub> <sup>2</sup> + u <sub>camp,rel</sub> <sup>2</sup>	u <sub>c</sub>	u <sub>e</sub>
0,093	0,300	0,09	0,0175	0,0003	0,09	0,028	0,056
0,47	0,142	0,020	0,0175	0,0003	0,0183	0,067	0,134

**Tabella 16:** Calcolo dell'incertezza composta con curva alta concentrazione

Conc. ng/m <sup>3</sup>	u <sub>a,rel</sub>	u <sub>a,rel</sub> <sup>2</sup>	u <sub>camp,rel</sub>	u <sub>camp,rel</sub> <sup>2</sup>	u <sub>a,rel</sub> <sup>2</sup> + u <sub>camp,rel</sub> <sup>2</sup>	u <sub>c</sub>	u <sub>e</sub>
1,01	0,097	0,0094	0,0175	0,0003	0,0097	0,099	0,199
4,5	0,091	0,0083	0,0175	0,0003	0,0086	0,417	0,835

I dati sperimentali acquisiti dal laboratorio mostrano che l'incertezza composta stimata è praticamente associabile al valore dello scarto tipo di ripetibilità stretta.

Tale dato di incertezza composta viene stabilito dai protocolli e dalle norme europee assumere un valore compreso tra il 13% e il 16%.

Dal confronto dei dati di incertezza composta, stimati mediante metodo metrologico, con quelli forniti dalla relazione di Horwitz, tenendo conto che il valore dello scarto tipo di riproducibilità ricavabile da tale relazione può oscillare tra 0,5 e 2 volte il suo valore, si deduce che le due serie di valori risultano statisticamente coerenti e coprono lo scostamento inerente al metodo di prova, per la matrice sottoposta ad analisi.

Si deduce pertanto che per questa tecnica e per queste matrici è applicabile la formula di Horwitz utilizzata per calcolare lo scarto tipo di riproducibilità e lo scarto tipo di ripetibilità, assumendo che il rapporto tra essi sia pari a 0,66 e possa oscillare tra 0,5 e 2 volte il valore stesso dello scarto tipo.

Tabella 17

<b>Livello di concentrazione</b>	<b>Media (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>s<sub>r</sub> Horwitz</b>	<b>S<sub>R</sub> Horwitz</b>	<b>Min (1/2 S<sub>R</sub> Horwitz)</b>	<b>Max (2 S<sub>R</sub> Horwitz)</b>	<b>s<sub>r</sub> Lab.</b>	<b>S<sub>R</sub> Lab.</b>	<b>esito</b>
0,1	0,093	0,014	0,021	0,010	0,042	0,011	<b>0,028</b>	si
0,5	0,47	0,055	0,084	0,042	0,168	0,061	<b>0,067</b>	si
1	1,01	0,106	0,161	0,080	0,320	0,088	<b>0,099</b>	si
5	4,5	0,378	0,574	0,287	1,148	0,411	<b>0,417</b>	si

Lo studio ha dimostrato che è possibile esprimere, ad ogni livello di concentrazione compreso nel campo di misura, per ogni elemento, il valore dell'incertezza composta ( $S_{R\text{Horwitz}} = u_{\text{composta}}$ ), mediante applicazione della formula di Horwitz.

Per un livello di fiducia di circa il 95% l'incertezza estesa viene espressa come  $2u_{\text{composta}}$ , applicando un fattore di copertura uguale a 2.

#### **6.4 Controllo di qualità**

Al fine di controllare che le prestazioni validate o verificate siano garantite nelle condizioni operative del laboratorio sono state messe a punto le seguenti prove riportate nella tabella 16, da effettuarsi secondo la sequenza indicata.

**Tabella 18**

<b>Azione</b>	<b>Valore di consenso</b>	<b>Registrazione</b>	<b>Frequenza</b>
Tre prove indipendenti in doppio su campioni reali analizzando entrambe le metà di filtro per l'intero processo analitico	Differenza fra le due misure < limite di ripetibilità (r)	Mod. 61.007 e Mod. 34	Mensilmente
Controllo fra i dati ottenuti tra due iniezioni dello stesso campione per tre campioni sottoposti alla prova	Rapporto tra le due misure compreso nell'intervallo tra 90%-110%	Mod. 61.007	Ad ogni sequenza analitica
Misura di soluzioni di controllo (SdC) BAP-BAP D <sup>12</sup> preparate da una soluzione MRC diversa da quella impiegata per le soluzioni di riferimento di taratura	Per il BAP il risultato deve essere compreso nell'intervallo dell'incertezza estesa stimata dal laboratorio per il livello di concentrazione esaminato.	Mod. Lab.61.007	Almeno due letture ad ogni sequenza analitica
Misure indipendenti di soluzioni di riferimento (SdR) immediatamente e dopo la lettura della curva di taratura e alla fine della sessione di analisi.	Il valore della soluzione di riferimento, sia per il BAP che per il BAP D <sup>12</sup> sottoposta a riletture deve essere compreso nell'intervallo 90%-110% della medesima soluzione di riferimento utilizzata per la curva di taratura	Mod. Lab.61.007	Almeno due letture ad ogni sequenza analitica nel campo di misura coperto dalle due rette di taratura

Misure indipendenti di soluzioni di riferimento (SdR) dopo l'acquisizione di 15 campioni	Valore nominale $\pm$ $u_e$	Mod. Lab.61.007	Almeno due letture ad ogni sequenza analitica nel campo di misura coperto dalle due rette di taratura
--	--------------------------------	--------------------	---

Nel caso in cui non siano rispettati i valori di consenso si ripete la curva di taratura o si apre una non conformità gestita con opportune azioni correttive.

Le letture in doppio relative a misure indipendenti vengono utilizzate per la costruzione di carte di controllo, necessarie sia alla verifica del mantenimento della ripetibilità del laboratorio sia al controllo delle prestazioni degli operatori abilitati.

L'elaborazione delle carte di controllo consente inoltre di ricavare valori di scarto tipo di ripetibilità intermedia.

## **7 Il caso di Piombino**

### ***7.1 La storia della cokeria di Piombino***

La città di Piombino, posta sull'omonimo promontorio e dalla quale prende altresì nome il tratto di mare che la divide dall'Isola d'Elba, il Canale di Piombino, costituisce una sorta di naturale accesso alle isole dell'arcipelago toscano.

L'origine della città è da farsi risalire al XII secolo.

Il territorio comunale si estende per circa 130,13 km<sup>2</sup> e consta di una popolazione di circa 39000 abitanti; Piombino è situato in Provincia di Livorno e dista 81 km a SE dal capoluogo.

Da Ovest verso Est confina con i comuni di San Vincenzo, Campiglia Marittima, Suvereto e Follonica.

Sul territorio comunale sono presenti forti elementi di antropizzazione di natura industriale; in particolare è presente uno stabilimento siderurgico di notevoli

dimensioni, la Lucchini SpA, che produce manufatti in acciaio a partire dalla distillazione a caldo del carbon coke.

Oltre alle acciaierie, vi sono ubicate altre realtà industriali:

- La Arcelor-Mittal (ex La Magona d' Italia);
- La Tenaris Dalmine S.p.A., gruppo tra i principali produttori di tubazioni metalliche;
- La centrale elettrica ENEL di Tor del Sale;
- La centrale elettrica ISE-EDISON;
- La centrale elettrica SESCO Holdings;
- La SOL, attiva nella produzione di ossigeno ed altri gas.

A ciò occorre aggiungere un porto commerciale e passeggeri molto attivo per i traffici da e per l' Isola d' Elba, nonché per la Sardegna; un porto pescherecci ed ovviamente un porto industriale.

Le fonti di inquinamento presenti sono quindi notevoli e di molteplice provenienza: industriale, civile e da riscaldamento, traffico marittimo e terrestre.

In particolar modo la presenza della cokeria costituisce una delle principali fonti emissive di Benzo[a]Pirene, come già riportato al punto 3.1.

Riportiamo di seguito una breve descrizione del processo tecnologico di produzione del carbon coke; i dettagli impiantistici sono relativi alla cokeria di Piombino.

## ***7.2 Il processo di produzione del carbon coke***

Il processo tecnologico di produzione di carbon coke è un processo consolidato. La trasformazione dei fossili in coke siderurgico viene realizzata nei forni mediante processo di distillazione in ambiente privo di aria.

Nei paragrafi seguenti si riporta una breve descrizione delle fasi principali del processo di produzione di coke.

### Impianto preparazione fossile

Il fossile viene prelevato dai parchi di stoccaggio e, mediante nastri trasportatori, raggiunge la Cokeria dove viene successivamente stivato in silos (12 in totale). La suddivisione in silos differenziati viene effettuata seguendo i criteri di seguito elencati:

- bassa volatilità
- media volatilità
- alta volatilità
- non Coke

La quantità di fossile da prelevare da ciascun silos per creare la miscela del fossile da inviare alla cokeria viene controllata tramite apposite bilance situate sul fondo di ciascun contenitore.

I vari tipi di carbone vengono dosati con percentuali tali da avere la miscela opportuna e da non creare danni all' interno delle celle di distillazione.

La miscela così preparata viene addizionata con acqua e successivamente, tramite un mulino a martelli, viene sottoposta a macinazione fino ad ottenere una granulometria di circa 2 mm.

Tramite dei nastri la miscela viene inviata alle due torri di carica situate nei pressi delle batterie.

#### Batterie forni da coke

Nello stabilimento sono presenti due batterie di forni:

- Una batteria da 27 forni
- Una batteria da 45 forni

Le due batterie, dal punto di vista del processo produttivo, operano in maniera del tutto analoga, differenziandosi per la funzionalità e le caratteristiche delle macchine operatrici a servizio delle stesse ( di ultima generazione per la batteria 45 forni).

I forni delle batterie sono a "rigenerazione" e consentono il recupero energetico di una parte del calore necessario ad eseguire la distillazione del coke.

Le due batterie sono entrambe munite di un collettore (bariletto) che raccoglie il gas grezzo generato durante la distillazione e successivamente veicolato verso gli

impianti di trattamento dell' area sottoprodotti, dove viene depurato e predisposto per il successivo impiego da parte di utenze interne ed esterne allo stabilimento.

I bruciatori che alimentano i forni possono funzionare sia solo col gas di cokeria che con gas mix ottenuto miscelando gas proveniente dall' altoforno e gas di cokeria depurato.

Il ciclo di distillazione del carbon fossile comprende 4 fasi operative:

- Fase di caricamento
- Fase di distillazione
- Fase di sfornamento
- Fase di spegnimento

La carica dei forni avviene per mezzo di una macchina caricatrice: la miscela di carbon fossile da caricare nelle celle di distillazione viene prelevata dalle torri di carica, ciascuna delle quali è dotata, nella zona inferiore, di 4 serie di bocchette che scaricano il fossile nelle tramogge di alimentazione della macchina caricatrice. Dopo il caricamento delle tramogge, la macchina caricatrice, operante sul piano batteria, si porta sulla cella da caricare muovendosi su binari.

Il forno interessato dal caricamento viene preparato per ricevere il fossile intercettando il passaggio del gas tra la cella ed il collettore di raccolta (bariletto) con apposita valvola, evitando così eventuali ritorni dal bariletto verso il forno ancora vuoto.

I tappi delle 4 bocchette di caricamento vengono aperti con un sistema automatico posto a bordo della macchina; successivamente vengono posizionati i bocchettoni di carica che devono combaciare perfettamente con le bocchette (in modo che il passaggio del carbone dalle tramogge al forno avvenga senza perdite).

La cella viene riempita in modo tale che, dopo l' operazione spianante della macchina spianatrice/sfornatrice, rimanga solo il canale gas.

Entrambe le batterie sono equipaggiate con macchina caricatrice munita di un sistema completamente automatico per l' apertura e la chiusura delle bocchette di caricamento e per la loro pulizia (che viene eseguita ad ogni carica).



Durante la distillazione, la massa del fossile caricato nella cella subisce numerose reazioni; la reazione fondamentale comporta la pirolisi e la formazione di radicali di peso molecolare inferiore a quello del carbone di origine. Alcuni radicali, ricchi in idrogeno, danno origine a prodotti liquidi e gassosi. In tali condizioni le sostanze volatili che si liberano permettono il progressivo arricchimento del carbon fossile con percentuali in carbonio fino a valori maggiori del 90 % , mentre la frazione rimanente è costituita da sostanze inerti. Le sostanze volatili sono asportate dalle celle di distillazione, dando luogo ad un gas con elevato potere calorifico.

Lo sfornamento del coke distillato avviene con l' ausilio di macchine sfornatrici. Ogni batteria di forni è munita di una propria macchina sfornatrice.

Ciascuna macchina sfornatrice è dotata di struttura portante e si muove su rotaie con direzione parallela a quella della batteria. Entrambe le batterie sono equipaggiate con macchine sfornatrici dotate di presidi ambientali per contenere le emissioni lato macchina in fase di sfornamento.

La sfornatrice installata sulla batteria 45 forni, ad ogni sfornamento, esegue una pulizia delle porte e dei telai tramite un sistema con getto d' acqua ad alta pressione, inoltre è dotata di un sistema per la captazione e aspirazione dei fumi che fuoriescono all' apertura delle porte durante la fase dello sfornamento.

La pulizia delle porte e dei telai della batteria 27 forni viene effettuata invece tramite un sistema meccanico installato a bordo della macchina sfornatrice.

Contrapposta alla sfornatrice opera, su ciascuna batteria, la macchina guida coke che esegue l' apertura e la chiusura delle porte sull' altro lato della batteria dei forni da scaricare, è inoltre munita di una gabbia che guida il coke in uscita dal forno verso il carro coke. Anche questa macchina è munita di sistemi automatici di pulizia delle porte e dei telai dei forni.

Il coke sfornato viene raccolto in un carro e trasportato sotto la torre di spegnimento dove viene spento tramite getti d' acqua; dopo circa due minuti in cui il coke viene investito di acqua lo stesso carro si sposta da sotto la torre per

andare a scaricare il coke su uno scivolo per essere poi raccolto e spedito verso la frantumazione e vagliatura.

### ***7.3 Attività di controllo impiantistico e monitoraggio ambientale***

L' impianto di distillazione del carbone fossile è situato in posizione limitrofa all'area urbana situata in loc. Cotone, che in condizioni meteorologiche sfavorevoli (vento proveniente da SE), risente pesantemente delle emissioni convogliate e diffuse provenienti da tale impianto.

Infatti l'area urbana corrispondente alla località Cotone risulta ubicata nella periferia, a circa 400 metri dall'impianto di distillazione a secco del carbone e ad una distanza di circa 100 metri dalla via di accesso a Piombino, ad elevato traffico veicolare.

L'attività di monitoraggio e controllo svolta fino ad oggi da ARPAT nell'area urbana di Piombino nasce quindi dall'esigenza di monitorare l'impatto della cokeria all'esterno della fabbrica, parallelamente al controllo impiantistico relativo alle condizioni di manutenzione e di gestione della stessa, effettuato sulla base delle normative EPA.

L'attività di monitoraggio effettuata fino ad oggi può essere sinteticamente riassunta come di seguito riportato.

I primi lavori su questi inquinanti risalgono alla campagna di rilevamento delle polveri sedimentabili e alla determinazione della loro composizione effettuata nel periodo 1989 –1993.

Nel 1994 sono state effettuate le prime valutazioni sulle concentrazioni al suolo di Idrocarburi Policiclici Aromatici riscontrate in località Cotone e località Montegemoli, mettendole in relazione con la presenza dell'impianto cokeria.

Nel 1998, utilizzando il personale dei lavori socialmente utili (Progetto Monitor), il Dipartimento di Livorno ha ripetuto la campagna di monitoraggio, che ha evidenziato valori piuttosto elevati di Benzo[a]Pirene , in particolare in località Cotone.

Nel mese di giugno 1998 è stata effettuata una ricognizione delle emissioni diffuse dell'impianto cokeria, al fine di confrontare la situazione con quanto previsto dalla normativa vigente.

Nel periodo ottobre '98 – novembre '99 è stata ultimata la campagna di monitoraggio che ha permesso di determinare il valore medio annuale della concentrazione di Benzo[a]Pirene in loc. Cotone, pari a 17,1 ng/m<sup>3</sup>.

Negli anni successivi il monitoraggio, effettuato con la frequenza z, indicata dal D.M.25/11/94 allegato VII, pari a 3, ha consentito di controllare gli effetti prodotti all'esterno dalle modifiche impiantistiche che si sono succedute, parallelamente alle verifiche impiantistiche stesse.

In particolare i risultati acquisiti si sono rivelati un importante supporto tecnico nel confronto tra Comune di Piombino e Lucchini SpA, relativamente alle emissioni della batteria 27 forni, che ha portato alla chiusura e dismissione di tale impianto.

Dal 2000 è stato inoltre messo a punto, da parte del Servizio ARPAT di Piombino, un modello diffusionale del tipo ISC, attraverso il quale correlare le concentrazioni di Benzo[a]Pirene misurate al suolo con le emissioni della cokeria, e con quelle delle altre sorgenti della zona.

Attualmente, il monitoraggio è realizzato mediante 3 postazioni fisse di campionamento situate in località Cotone, in Via Ferrer ed in Via della Pace.

Il campionamento avviene regolarmente, con frequenza pari a circa un prelievo ogni tre giorni (120 campioni/anno).

Il campionatore in località Cotone conserva ad oggi la funzione di valutare sia la situazione ambientale sia, in maniera indiretta, lo stato emissivo.

Le postazioni di Via Ferrer e di Via della Pace sono invece rappresentative della qualità dell'aria e dell'impatto che l'impianto ha sull'area urbana più centrale in funzione delle condizioni meteorologiche; in particolare, la prima (in funzione dal 1 giugno 2005), si trova a circa 3 Km dalla cokeria ed è sottovento rispetto ad essa per venti che spirano da nord, nord-est; la seconda (attiva dal 15 aprile 2006) si trova invece a maggior distanza dall'impianto e può essere considerata un punto di bianco, vista anche la distanza dalla strada che la rende non significativamente

esposta alle emissioni veicolari (D.M. del 20/5/1991; Rapporto ISTISAN 89/10). Anche per la postazione di Via Ferrer si può considerare trascurabile il contributo emissivo del traffico per le medesime ragioni.

I risultati del monitoraggio relativi ai campionamenti giornalieri vengono impiegati per l'elaborazione della media mobile annuale ai fini del confronto con l'obiettivo di qualità fissato da D.M 25/11/94, All VII.

Il Servizio ARPAT di Piombino redige ogni tre mesi una relazione tecnica contenente i risultati della campagna di monitoraggio e l'andamento della media mobile delle concentrazioni di Benzo[a]Pirene .

La valutazione dei risultati è effettuata anche sulla base del confronto con i dati meteorologici, in particolare la direzione del vento su base oraria registrata da una stazione meteo nelle vicinanze delle postazioni di campionamento, posta a dieci metri di altezza.

Per una migliore comprensione dell'influenza delle emissioni della cokeria sui valori di concentrazione rilevati in località Cotone, viene calcolata la concentrazione media di BaP in due situazioni meteo completamente opposte: sottovento e sopravvento rispetto alla cokeria. A questo scopo, visto che la durata di ciascun campionamento è obbligatoriamente di circa 24 ore , durante le quali può variare la direzione del vento, sono state considerate le seguenti condizioni relative alla stazione meteo di riferimento:

SOTTOVENTO: quando la direzione di provenienza del vento è compresa tra  $90^\circ$  e  $180^\circ$  (secondo quadrante) per un tempo maggiore di 12 ore (direzione da cokeria verso Cotone);

SOPRAVENTO: quando c'è assenza di vento proveniente dal secondo quadrante durante tutta la durata del campionamento e direzione di provenienza compresa tra  $270^\circ$  e  $360^\circ$  (quarto quadrante) per un tempo maggiore di 12 ore.

Tale elaborazione ha consentito di mettere in evidenza la dipendenza della concentrazione di BaP in località Cotone dalla direzione del vento: quando spira dalla cokeria al Cotone si ottiene una concentrazione decine di volte superiore a quella rilevata quando la stessa postazione si trova sopravento.

Si riportano di seguito i grafici relativi alla media mobile dal 1999 al mese di settembre 2007, alle concentrazioni medie sottovento e sopravento per il periodo ottobre 2006 – settembre 2007, alla concentrazione media sottovento dal settembre 2000 al settembre 2007.

I risultati del monitoraggio effettuato fino ad oggi hanno rappresentato un valido strumento per la valutazione delle condizioni impiantistiche della cokeria e per l'attività di governo del territorio degli Enti preposti; alla luce di tutto questo, considerata l'importanza della qualità del dato in uscita, il Servizio ARPAT di Piombino ha richiesto l'accreditamento del laboratorio per la determinazione del Benzo[a]Pirene in conformità alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025 allo scopo di assicurare la qualità del servizio fornito in conformità a tale norma.

## **8 Conclusioni**

Il presente lavoro di tesi ha riguardato il monitoraggio del benzo[a]pirene nelle polveri aerodisperse in un ambiente urbano ad elevato impatto industriale per la presenza di un impianto di distillazione del carbone fossile.

Parallelamente alle tematiche di tipo strettamente ambientale, relative alla interpretazione dei risultati di tale monitoraggio, dal punto di vista laboratoristico è stato affrontato il percorso di accreditamento del metodo di prova normato utilizzato per la determinazione di tale contaminante e la messa a punto del controllo di qualità del metodo. Quest' ultimo è stato applicato a partire dalla fase

di campionamento, individuando per ogni fase del processo analitico sia i parametri diagnostici ai fini del controllo di qualità, sia il contributo all'incertezza di misura da associare al risultato analitico.

La parte strettamente laboratoristica ha quindi riguardato sia lo svolgimento di prove per la determinazione delle prestazioni del laboratorio in termini di precisione ed esattezza, che l'analisi di campioni di routine, comprensiva delle prove di controllo di qualità messe a punto.

La gestione della qualità e la garanzia del controllo di qualità consentono infatti di produrre dati analitici affidabili, che nell'ambito del monitoraggio a lungo termine del BaP permettono di registrare le variazioni ambientali in stretto contatto con interventi migliorativi impiantistici o eventuali ulteriori problemi legati ad emissioni in atmosfera del contaminante.

In particolare, l'elaborazione dei risultati del monitoraggio a lungo termine del benzo[a]pirene nella postazione della località Cotone, sulla base dei dati meteorologici di direzione del vento, consente di individuare nelle emissioni della cokeria la causa principale della presenza di una concentrazione di BaP superiore all'obiettivo di qualità fissato dalla normativa vigente e di correlare la situazione ambientale all'esterno dello stabilimento con le modifiche impiantistiche che si sono succedute dal 1999 ad oggi.

## Bibliografia

Ann. Ist. Sup. Sanità (1973) 9, 409-418.

Aronstein B.N., Calvillo Y.M., Alexander M. (1991) "Effects of surfactants at low concentration on the desorption and biodegradation of sorbed aromatic compounds in soil", *Environ. Sci. Technol.*, 25, pp. 1728 - 1731.

Baek S. O., Field R. A., Goldstone M. E., Kirk P.W., Lester J. N., Perry R. (1991).

Baird C., Cann M. (1997) *Chimica Ambientale*. Bologna, Zanichelli , 273.

Bedding N.D., Taylor P.N., Lester J.N. (1995), “Physicochemical behavior of polynuclear aromatic Hydrocarbons in primary sedimentation. I. Batch studies” *Environ. Technol.*, 16, pp. 801-812.

Bini G., Di Vaio V., Liguori E., Marini E., Pagliai L., (1998), “Cancerogeni nell’ ambiente urbano delle città italiane: benzene e benzo(a)pirene”, *Med. Lav.*, 89, pp.177-187.

Blumen M. (1976), *Scientific American*, pp. 234-35.

Bocca B., Crebelli R., Menichini E.(2003), “Presenza degli idrocarburi policiclici aromatici negli alimenti”, *Rapporti ISTISAN 03/22*, Istituto Superiore di Sanità 45 p.

Bomboi M. T., Méndez J., Grimals J., Prada D, Cerdà V., (1999). “Polycyclic aromatic Hydrocarbons in ambient air. A view of some obtained results in Spain in the last years”, *Fres. Environ. Bull.*, 8, pp. 595-601.

Bruckmann P. (2001), *Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, personal communication*.

Carmichael L.M., Pfaender F.K. (1997), “The effect of inorganic and organic supplements on the microbial degradation of phenantrene and pyrene in soils”, *Biodegradation*, 8(1), pp. 1 – 13.

Castaldi F.J., Ford D.L. (1992), “Slurry bioremediation of petrochemical waste sludge”, *Wat. Sci. Tech.*, 25(3), pp. 207 – 212.

Cecinato A., (1999), “Atmosferic PAH in Italy: Experience and concentration levels”, *Fres. Environ. Bull.*, 8, pp. 595-601.

Cerniglia C.E. (1992), “Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons”, *Biodegradation*, 3, pp. 351-368.

Concawe (2004), “Fuel effects on emissions from advanced diesel engines and vehicles”. *Report No. 2/05*. Brussels.

Concawe (1998), “A study of the number, size and mass of exhaust particles emitted from European diesel and gasoline vehicles under a steady state and European driving cycle conditions”, Brussels.

Coover M.P., Sims R.C. (1987), "The rate of benzo(a)pyrene apparent loss in a natural and manured amended clay loam soil", *Haz. Waste & Haz. Mat., Ann Arbor, MI - USA*, pp. 152-157.

Dertinger SD, Nazrenko DA, Silverstone AE, Gasiewicz TA (2001), "Aryl Hydrocarbon Receptor signalling plays a significant role in mediating benzo[a]pyrene and cigarette smoke condensate-induced cytogenic damage in vivo", *Carcinogenesis*, 22, pp. 171-7.

Dipple A. (1985), "Polycyclic aromatic hydrocarbon carcinogenesis", *Polycyclic hydrocarbon carcinogenesis*, Am. Chem. Soc., Washington DC – USA, pp. 1-17.

EnvBrow (1997), *EnviroBrowser: Shareware version 1.0*. GEOREF System Ltd, June 1997.

EPA/540/R-96/018 (1996), *Soil screening guidance: user's guide*, April 1996.

EU (2001), "Ambient Air Pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons". *Position Paper*,. Office for Official Publications of the European Communities, Brussels.

Evans WH, Thomas NC, Boardman MC, Nash SJ (1993), "Relationship of polycyclic Aromatic Hydrocarbons yield with particulate matter (water and nicotine free) yields in mainstream and sidestream cigarette smoke". *Sci Total Environ*, 136, pp. 101-9.

Fernandez-Salguero P., Pineau T., Hilbert DM., McPhail T., Lee SST., Kimura S., Nebert D., Rudikoff S., Ward JM., Gonzalaz FJ., (1995). "Immune system impairment and hepatic fibrosis in mice lacking the dioxin-binding Ah-receptor", *Science*, 268, pp. 722-6.

Fertmann R., Tesseraux I., Schumann M, Neus H., Prinz B., 1999, "Auswertung der in der BRD vorliegenden Immissionsmassdaten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (1999-1998) Berichtsentwurf", *Im Auftrag des Unterausschusses Wirkungsfragen des Landerausschusses für Immissionsschutz (LAI)*, Hamburg.

Galassi S., Guzzella L., Lopez A., 2000. "Microinquinanti organici nei sedimenti". In: *Caratterizzazione dei Sedimenti e Qualità Ecologica nel Fiume Po*, Istituto di Ricerca sulle Acque, CNR Quaderni, 113, 293 pp.

Heath J.S., Koblis k., Sager S.L., (1993), "Review of chemical, physical and toxicological properties of components of total petroleum hydrocarbons", *J. Soil Cont.*, 2(1), pp. 1-25.



Horwitz W. et al., 1998, "A simple method for evaluating data from interlaboratory studies", *Journ.A.O.A.C*:81;1257.

Gibson O. T. (1976), *Microbial Degradation of Organic Compounds*. New York, 182.

Grimmer G. (1983), "Cigarettes", in Grimmer G (Ed.). *Environmental Carcinogens: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Boca Raton (FL), CRC Press, 1, pp. 77-84.

Howard PC, Hecht SS & Bealnd FA eds. (1990), *Nitroarenes – Occurrence, metabolism and biological impact*, New York, Plenum Press.

Huesemann M.H. (1997), "Incomplete hydrocarbon biodegradation in contaminated soils: limitation in bioavailability or inherent recalcitrance?", *Bioremediation J.*, 1, pp. 27 – 39.

IARC (1986), *Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Tobacco Smoking*, Lyon (France), International Agency for Research on Cancer, Vol. 38.

IPCS (1998), "Selected Non-hetrocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbon:, Environmental Health Criteria 202", *International Programme on Chemical Safety- World Health Organization*, Geneva.

IRIS (1997), *Integrated Risk information System Database*, January 1997, EPA (USA), <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/index.html>.

Juhasz A.L., Britz M.L., Stanley G.A. (1997), "Degradation of benzo(a)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene and corene by Burkholderia cepacia", *J. Appl. Microbiol.*, 83 (2), pp. 189-198.

Kayali-Sayadi M.N., Rubio-Barroso S. (1995), " Determination of benzo(a)pyrene in total particulate matter of Virginia and and black tobacco smoke by HPLC with fluorimetric detection", *J Liquid Chrom* , 18, pp. 1617-32.

Kaupp H. & Mclachlan M.S. (1999), "Gas/Particle Partitioning of PCDD/Fs, PCBs, PCNs and PAH", *Chemosfere*, 38, pp. 3411-3421.

Lai Z-W, Pineau T, Esser C (1996), "Identification of dioxine-responsive elements (DREs) in the 5' regions of putative dioxine-inducible genes", *Chem Biol Interact*, 100, pp. 97-112.

Lane DA (1989), The fate of polycyclic aromatic compounds in the atmosphere and during sampling, in: Vo-Dinh T ed. *Chemical analysis of polycyclic aromatic compound*, New York, John Wiley & Sons, pp. 31-58.

Lee H., Harrison R.M., Harrad S. (1999), "The contribution of Traffic to Atmospheric Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", *Environ. Sci. Technol*, 33, pp. 3538-3542.

Levon M. Et al. (2002), "Speciation of organic compounds from exhaust of trucks and buses", *SAE Paper No. 2002-01-2873*, Warrendale PA, Society of Automotive Engineers.

Lide Dr. (1991), *CRC Handbook of chemistry and physics.*, 72<sup>nd</sup> ed., Boca Raton, CRC Press, Inc.

Mattison DR, Nightingale MS (1980), "The biochemical and genetic characteristics of murine ovarian aryl hydrocarbon (benzo[a]pyrene) hydroxylase activity and its relationship to primordial oocyte destruction by polycyclic aromatic hydrocarbons", *Toxicol Appl Pharmacol*, 56, pp. 399-408.

Menichini E. (1992a), "Opinion adopted by the Italian National Advisory Toxicological Committee on polycyclic aromatic hydrocarbons", *Serie relazioni* 92/4, Istituto Superiore di Sanità, Roma.

Menichini E. (1992b), "Urban air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons: levels and sources of variability", *Sci. Total Environ.*, 116, pp. 109-135.

Menichini E. (1994), "Polycyclic aromatic hydrocarbons: identity, physical and chemical properties. Analytical methods", *Rapporti ISTISAN* 94/5.

Menichini E., Monfredini F. and Merli F. (1999), "The temporal variability of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air: a study in a medium traffic area in Rome, 1993-1998", *Atmos. Environ*, 33: pp. 3739-3750.

Mihelcic J.R., Luthy R.G. (1991), "Sorption and microbial degradation of naphthalene in soil- water suspensions under denitrification conditions", *Environ. Sci. Technol.*, 25, pp. 169 – 177.

Mills J., Kwong D., Mitchell J. (1998), *Introduction to benzo(a)pyrene*. University of Waterloo (ON – CA),  
<http://www.science.uwaterloo.ca/~dwkkwong/jmit447bap.html>.

Murray JJ, Pottier RF, Pupp C. (1974), "The vapour pressure and enthalpies of sublimation of five polycyclic aromatic hydrocarbon", *Can J. Chem*, 52, pp. 557-563.

Near R, Matulka RA, Mann KK, Schneider AM, Golgate SU, Trombino AF, Sher DH (1999), *Regulation of pre-B cell apoptosis by AhR/transcriptions factor expressing stromal/adherent-cells*, *Pro Soc Exp Biol Med*, 221, pp. 242-52.

Nesnow S, Ross JA, Stoner GD, Mass MJ (1995), "Mechanistic linkage between DNA adducts, mutations in oncogenes and tumourigenes of carcinogenic environmental polycyclic aromatic hydrocarbons in strain A/J mice", *Toxicology*, 05, pp. 403-13.

Nesnow S, Ross JA, Mass MJ, Stone GD (1998), "Mechanistic relationship between DNA adducts, oncogene mutations and lung tumourigenesis in strain A mice", *Exp Lung Res* 1998, 24, pp. 395-405.

Park K.S., Sims R.C., Dupont R.R. (1990), "Transformation of PAHS in soil system", *J. Environ. Eng.*, 116(3), pp. 632-640.

Pothuluri J.V., Cerniglia C.E. (1998), Current aspects of polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation process, *Bioremediation: principles and practice – vol II*, Technomic, Lancaster (PENN – USA), pp. 461-497.

Ramaswami A., Goshal S., Luthy R.G. (1994), "Mass transfer and biodegradation of PAH compounds in coal tar, *Wat. Sci. Tech.*, 30 (7), pp. 61 – 70.

Reopt (1995) *Reopt: Version 3.1*. Battelle Memorial Institute, December 1995.

RIVM (1989), *Integrated Criteria Document PAH*. Bilthoven: National Institute of Public Health and Environmental Protection.

Shimizu Y, Nakatsuru Y, Ichnose M, Takahashi Y, Kume H, Mimura J, Fujii-Kiriyama Y, Ishikawa T (2000), "Benzo[a]pyrene carcinogenicity is lost in mice lacking the aryl hydrocarbon receptor", *Proc Natl Acad Sci*, 97, pp. 779-82.

Sun Y., Zhuang G., Wang Y., Han L., Dan M., Guo J., Zhang W., Wang Z., Heo Z. 2004. *The air-borne particulate pollution in Beijing: concentration, composition, distribution and sources*. *Atmospheric Environment* 38, 5991-6004.

Thomas J.M., Yordy J.R., Amador J.A., Alexander M. (1986) *Rates of dissolution and bioremediation of water-insoluble organic compounds*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 52 (2), 290 – 296.

Thompson M. et al. (1995) "A. Horwitz-like function describes precision in proficiency test". *Analyst* :120; 271-272.

Thrane KE & Mikalsen A. (1981) *High-volume sampling of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons using glass fibre filters and polyurethane foam*. Atmos Environ, 15(6): 909-918.

Tomkins BA, Jenkins RA, Griest WH, Reagan RR, Holladay SK (1985). *Liquid chromatographic determination of benzo(a)pyrene in total particulate matter of cigarette smoke*. J Assoc Of Anal Chem 1985;68: 935-40.

UBA Berlin 1998. *Investigation of emission and abatement measures for persistent organic pollutants in the Federal Republic of Germany*. Research report 295 44 365. Umweltbundesamt.

UBA Wien 2001. *PAH in der Luft*. UBA-Bericht 178. In press.

US DHHS (1990) *Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons*. US Department of Health & Human Service , Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (TP-90-20).

Valerio F, Pala M, Lazzarotto A, Stella A, Cicciarelli F, Balducci D (1996). *Air quality standards for BaP in Genoa (1994-1995)*. Polycyclic Aromatic Compounds 9: 61-66.

Valerio F, Bottino P, Ugolini D, Cimberle MR, Tozzi GA & Frigerio A (1984) *Chemical and photochemical degradation of polycyclic aromatic Hydrocarbons in the atmosphere*. Sci Total Environ, 40: 169-188.

Valerio F, Ciccarelli F, Roggi C (1996). Esposizione personale a benzo(a)pirene in aree urbane e rurali (dati preliminari). In: Aprea C, Sciarra G, Fiorentino ML, Minoia C (Ed). *I valori di riferimento e i valori limite nella prevenzione ambientale e occupazionale*. Milano: Morgan Edizioni Tecniche; 1996. p. 337-41.

Weissenfels W.D., Klewer J.H., Langhoff J. (1992) *Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: influence on biodegradability and biotoxicity*. Appl. Microbiol. Biotechnol., 36, 689 – 696.

Westerholm r., Egeback K E. (1994). *Exhaust emissions from light-and-heavy-duty vehicles: chemical composition, impact of exhaust after treatment and fuel parameters*. Environmental Health Perspectives, 102 (4): 13-23.

WHO (1998). *Guidelines for drinking-water quality, 2<sup>nd</sup> editions. Health criteria and supporting information*. Geneva: World Health Organization; 1998. Addendum to Vol.2 p. 123-283.

You L, Wang D, Galati AJ, Ross JA, Mass MJ, Nelson JB, Wilson KH, Amin S, Stoner JC, Nesnow S *et al.* (1994). *Tumour multiplicity, DNA adducts and k-ras*

*mutation pattern of 5-methylchrysene in strain A/J mouse lung.* Carcinogenesis  
1994; 15; 2613-8.